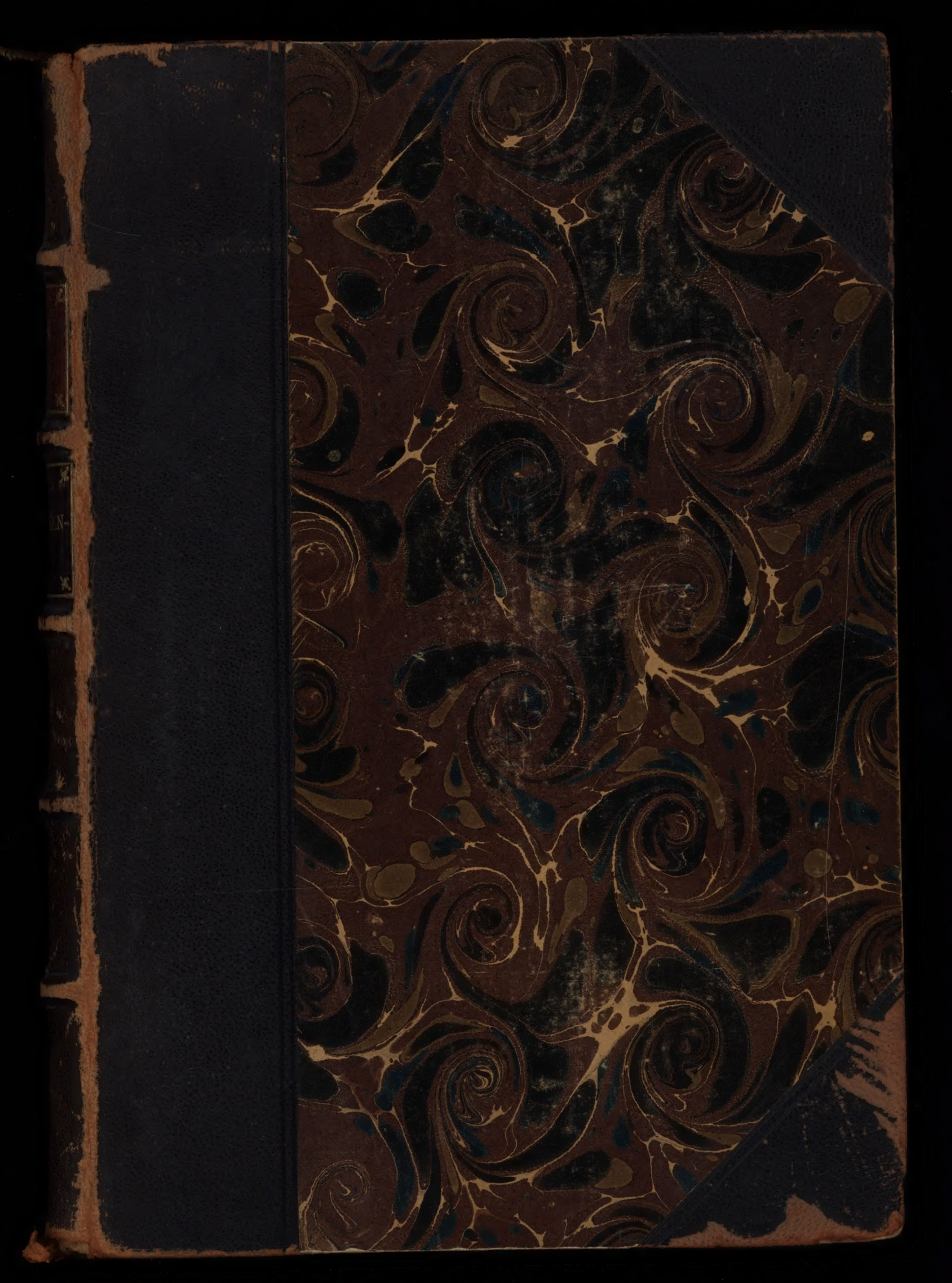
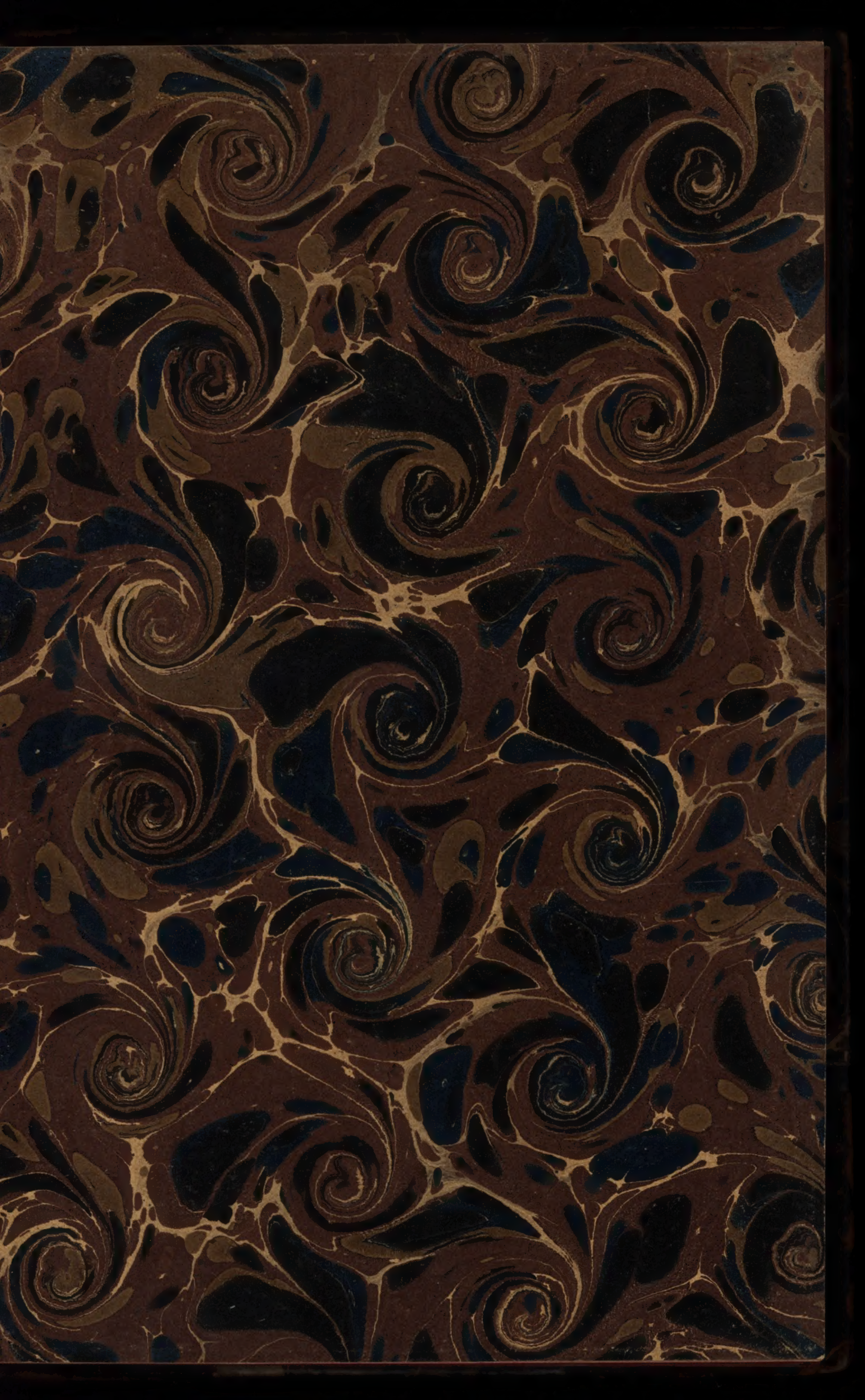
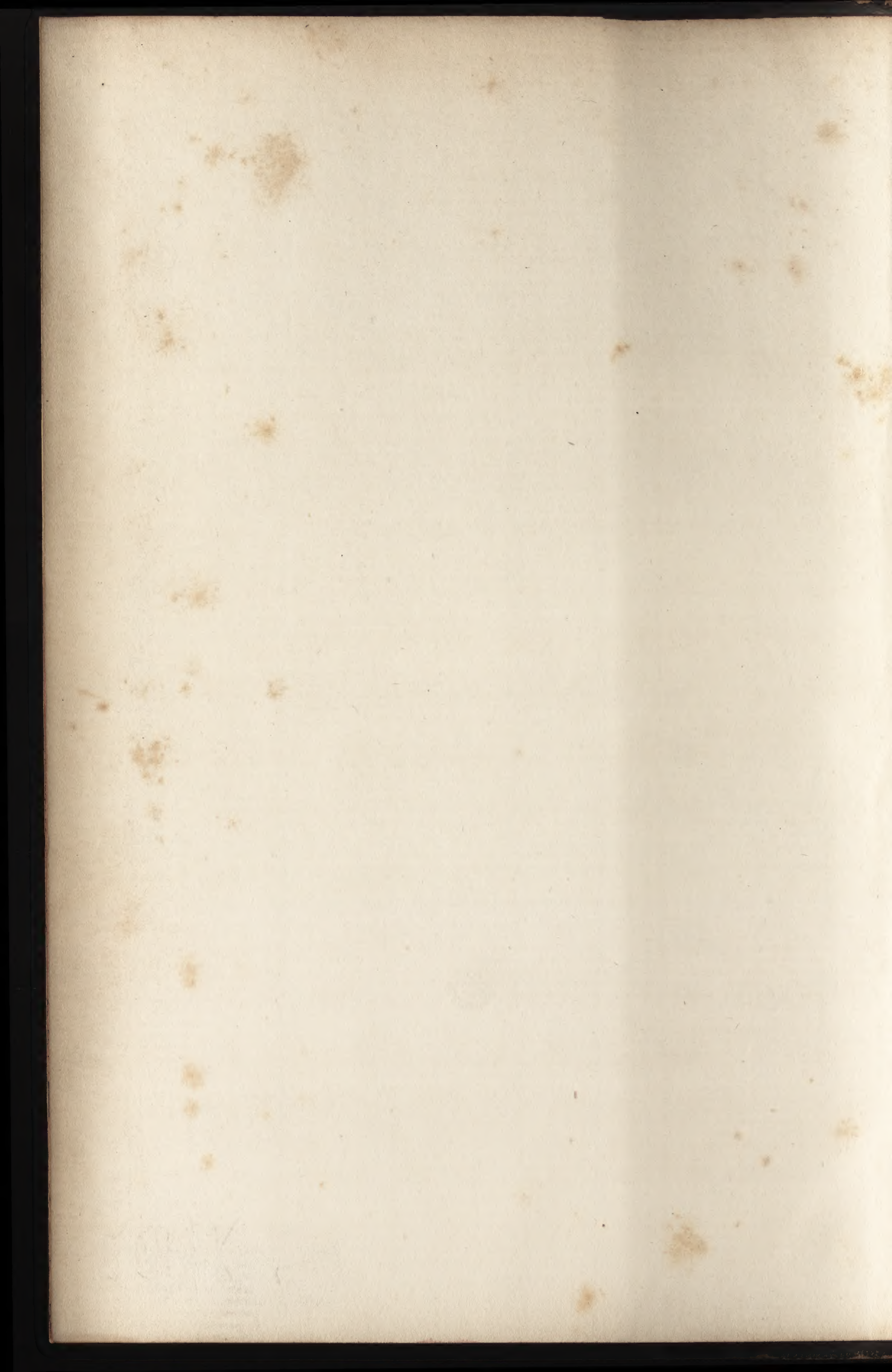
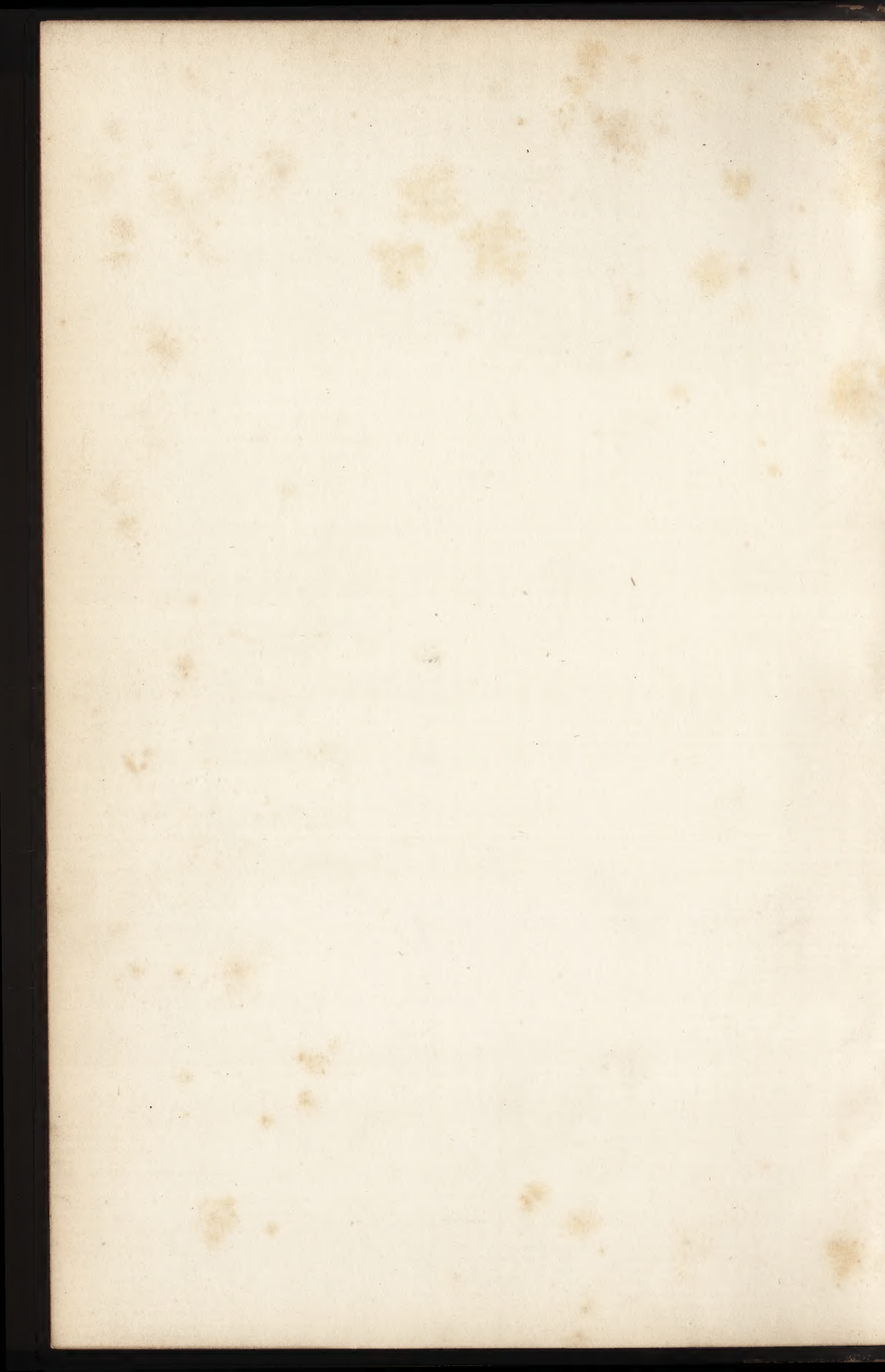



Ex·libris
GIOVANNI CORRADINI
Buenos Aires
16-III-1960
N° 1802









Malmaterialienkunde

als Grundlage der Maltechnik.

Für

Kunststudierende, Künstler, Maler, Lackierer,
Fabrikanten und Händler.

Von

Dr. A. Eibner,
a. o. Professor, Leiter der Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik
a. d. Technischen Hochschule in München.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1909.

Druck der Kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Vorwort.

Der römische Schriftsteller Plinius d. J. beklagte es in seinen naturgeschichtlichen Schriften, daß die Malerei durch die Einführung unhaltbarer Farben im Laufe der Zeit Einbuße erlitt, während man in der ägyptischen Kunst, die nur die vier Grundfarben verwendete, unhaltbare Gemälde nicht gekannt habe. Dieser uralte Klageruf fand ein Echo, das jahrhundertelang nicht nur nicht verstummt ist, sondern gerade in der Gegenwart in neuer Stärke und mit Berechtigung ertönt. Farben und Malmaterialien waren also von jeher ähnlich den Nahrungsmitteln Objekte, an welchen zu Ungunsten ihrer Qualität zu verdienen gesucht wurde. Wir haben Kunde aus dem Altertume, daß das Strecken der Farbstoffe mit Füllmaterialien, das Angebot von minderwertigen Surrogaten für gute aber teuere Farben in jenen grauen Zeiten ebenso in Übung war, wie heutzutage [1]). Hier hat also die fortgeschrittene Kultur wenig Besserung gebracht. Es ziemt sich, den Ursachen und Umständen nachzuforschen, durch welche diese Verhältnisse entstanden sind und bis heute fortbestehen konnten. Unter den Ursachen hierfür findet man u. a. den Umstand, daß viele Farben gleichzeitig künstlerischen und handwerklichen Zwecken dienen müssen und daß für letztere nicht der Preis der Künstlerfarbe gezahlt wird. Man griff daher im letzteren Falle, um billig liefern zu können, zu dem Mittel der Verdünnung der Farben mit wohlfeilen Materialien. Es liegt auf der Hand, daß diese an sich nicht zu beanstandende Maßregel dann zu Mißständen führen mußte, wenn für eine verschnittene Farbe der Preis der reinen verlangt wurde.

Während der Handelsgebrauch des Verkaufes von Verschnittfarben die Qualität der Farbstoffe nicht wesentlich verschlechterte, ist die Einführung von minderwertigen Surrogaten für anerkannt gute aber teuere Farbstoffe weit strenger zu beurteilen, wenn hierbei die Tendenz der Täuschung des Käufers beobachtet wird, derart, daß die Deklarierung dieser Ersatzmittel sie nicht unverkennbar als solche bezeichnet. Diese schon im Altertume weit verbreitete Gepflogenheit der unbeabsichtigten oder absichtlichen Verwirrung der Nomenklatur der Farbstoffe und sonstigen Malmaterialien konnte nur bei dem Um-

[1]) Vgl. das Kapitel: Nomenklatur der Farbstoffe.

stande sich fortführen, daß der Konsument dem Produzenten gegenüber in bezug auf die Kenntnis der Beschaffenheit der Materialien bis auf den heutigen Tag sich stark im Rückstande befindet. Es wurden zu verschiedenen Zeiten, so besonders im Mittelalter, erfolgreiche Versuche gemacht, den Verbraucher in den Stand zu setzen, sich hier selbst gegen Übervorteilung zu schützen. Zu nachhaltigen Erfolgen auf allen Gebieten der Maltechnik haben sie bis heute deshalb nicht geführt, weil sie nicht konsequent durchgeführt wurden. So konnte es dahin kommen, daß in der Gegenwart zu den uralten Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Nomenklatur der Farbstoffe und sonstigen Malmaterialien noch jene in der Verwendung durch einzelne Gruppen von Verbrauchern kamen. Sie bestehen darin, daß man begann, Malmaterialien und zwar besonders manche Bindemittel infolge des Rückganges der nötigen empirischen Kenntnisse über ihre natürlichen Eigenschaften im Laufe der Zeit unrichtig zu verwenden.

Diese Verhältnisse haben sich ganz besonders in der Kunstmalerei und zwar seit dem Ausgange des Mittelalters herausgebildet, als infolge veränderter Anschauungen über die Ausbildung der Kunststudierenden die Materialienkunde als obligatorisches Lehrfach ausschied, als der Maler dem Farbenfabrikanten den Platz einräumte, und die gerade hierdurch notwendig gewordene Wechselbeziehung zwischen beiden nicht hinreichend aufgenommen wurde. Da der Maler in seiner mangelnden Kenntnis der Materialien verharrte, so verlor er naturgemäß die frühere Fertigkeit, die gelieferten Farben und Bindemittel auf ihre Qualität zu prüfen und konnte sie infolgedessen auch nicht mehr völlig sachgemäß anwenden. An Stelle der gerade durch diese Verhältnisse gebotenen Zusammenwirkung von Fabrikant und Verbraucher zum Zwecke der Erzielung eines nach der Richtung der Malfähigkeit sowohl, als auch jener der Haltbarkeit einwandfreien Materiales bildete sich bei den Künstlern vielfach die Anschauung heraus, der Farbenfabrikant sei allein für die Haltbarkeit der Bilder verantwortlich zu machen. Ich werde zu zeigen versuchen, daß diese Auffassung irrig ist, lediglich auf Unkenntnis der Eigenschaften der normalen Bindemittelmaterialien beruht und dartun, daß schon durch unzweckmäßige Anwendung an sich einwandfreier Materialien die Haltbarkeit von Kunstwerken gefährdet werden kann. Es bildete sich in der Tat in der Kunstmalerei im Laufe der Zeit eine Technik heraus, die selbst bei Verwendung einwandfreier Malmaterialien die Haltbarkeit der Objekte nicht mehr voll verbürgt.

Grundlage für eine solide Maltechnik ist hinreichende Kenntnis der chemischen und nicht minder der physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe, Binde-, Bedeckungsmittel und Malgründe.

Die Versuche, die Haltbarkeit von künstlerischen und gewerblichen Erzeugnissen der Maltechnik zu sichern, sind uralt. So bestand besonders im Mittelalter ein auf empirischer Grundlage ausgebildetes System der Herstellung haltbarer Malereien und Anstriche, das in den damaligen Malergilden gehandhabt wurde. Seine Tradition hat sich indessen nur im Maler- und Lackierergewerbe bis zum heutigen

Tage fast vollständig forterhalten, weil hier die erste Forderung des Abnehmers nach Haltbarkeit der gelieferten Arbeit und erst die weitere nach Schönheit der Ausführung geht[1]). In der Kunstmalerei hat sie sich, nachdem diese der handwerkerlichen Schulung entwachsen war, fast völlig verloren und zwar infolge der im Laufe der Zeit eingetretenen Vernachlässigung der technischen Anforderungen an Gemälde. Die Folgen hiervon machen sich heutzutage derart bemerkbar, daß man sich neuerdings bemüht, alle ihre künftige Haltbarkeit verbürgenden Faktoren wieder in Tätigkeit treten zu lassen. Diese Bestrebungen konzentrieren sich in der Absicht der Begründung bezw. Wiederherstellung rationeller Malverfahren, d. h. solcher, welche unter Anwendung normaler Materialien auf eingehender Kenntnis ihres chemischen und physikalischen Verhaltens basiert sind. Der Umstand, daß diese Bestrebungen in neuerer Zeit in Deutschland und speziell in Bayern Wurzel faßten, stempelt sie zu einer nationalen Aufgabe, deren Lösung erstrebt werden soll.

Es ist erklärlich, daß die für den Kunstmarkt so bedenkliche Verschlechterung der Haltbarkeit moderner Gemälde auch in anderen Ländern Anlaß zu entsprechenden Gegenmaßregeln bot. So wurde besonders in England der Aquarellmalerei seit Mitte des 19. Jahrhunderts weitgehende Beobachtung geschenkt und es entstand in diesem Lande und auch in Deutschland eine reiche maltechnische Literatur.

Heutzutage hat es besondere Schwierigkeiten, ein Buch über Maltechnik zu schreiben. Die derzeit vorhandenen sind entweder von Künstlern oder von Chemikern geschrieben. In beiden Fällen zeigt es sich, daß der hier allein Zweckentsprechendes zutage fördernde Zusammenhang zwischen Wissenschaft, Technik und Kunst noch nicht in erfolgreicher Weise zustande gekommen ist. Demzufolge haftet beiden Arten von Werken eine bestimmte Einseitigkeit an, die beseitigt werden könnte, wenn, wie es vereinzelt im Mittelalter der Fall war, künftig Naturwissenschaften, Technik und Kunst zu gleichem Zwecke einander dienstbar gemacht werden würden. Es kann daher nur aus ihrer künftigen Verbindung ein ganz zweckentsprechender Effekt entstehen.

Bei den heutigen Anforderungen an eine künftige Maltechnik dürfte einem auf breitester wissenschaftlicher Basis entstandenen Buche, das künstlerische Bedürfnisse weitgehend berücksichtigt und die Erfahrungen der handwerklichen Praxis eingehend verwertet, einiger Erfolg zu versprechen sein. Es ist verständlich, daß hierbei den Forderungen künstlerischer Eigenart weiter Spielraum zu lassen ist und ebenso sehr, daß die Kunsthistorie als Grundlage zur Beurteilung des Gewordenen entsprechende Berücksichtigung zu finden hat.

Die meisten neueren deutschen und ausländischen Werke maltechnischen Inhaltes behandeln den Gegenstand nur vom chemischen Standpunkte aus. Es ist ein Irrtum, zu glauben, daß die Chemie allein in der künftigen Maltechnik alle wünschenswerten Verbesserungen

---

[1]) Vgl. das 28. Kapitel: Die Methode der Lackiererei. S. 393.

bringen könne und es scheint vielfach vergessen, daß Pettenkofer schon in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts durch sein Verfahren der Regenerierung blind gewordener Ölgemälde zeigte, welch große Bedeutung gerade physikalische Vorgänge an Bildern haben können. Erst in neuester Zeit lenkte Ostwald in seinen Malerbriefen wieder die Aufmerksamkeit auf diesen für den Maler so wichtigen Wissenszweig.

Die Aufgabe der Chemie an der Gesundung der Maltechnik ist mit der Bereitstellung einwandfreier Farbstoffe und dem Nachweise von Verfälschungen bei Farben und Bindemitteln fast völlig erschöpft. Schon zur allseitigen Beurteilung der letzteren ist diese genötigt, sich physikalischer Methoden mit zu bedienen. Dagegen ist eine Reihe von maltechnischen Eigenschaften und Erscheinungen an Farben, Bindemittel, Bildern und Anstrichen sowie von Operationen bei der Herstellung derselben rein physikalischer Natur, oder liegt auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik.

Ein modernes maltechnisches Werk hat also die Bedeutung von Chemie und Physik als Hilfswissenschaften der gesamten Maltechnik gleicherweise zu berücksichtigen.

Da ferner, wie erwähnt, die notwendige Ideenverbindung zwischen Produzenten und Konsumenten in der Farbenbranche heutzutage nicht überall in wünschenswertem Maße vorhanden ist, so muß ein neues Buch über Maltechnik nicht nur dem Verbraucher, sondern auch dem Fabrikanten neue Anregungen zu geben versuchen, um die Mitarbeit der Industrie an den hier noch zu lösenden gemeinsamen Aufgaben anzuregen.

Das vorliegende Buch ist aus dem ursprünglichen Manuskripte meiner Vorträge über „Chemie in der Maltechnik“ entstanden, die ich mit Erlaubnis des k. b. Staatsministeriums für Kirchen- und Schulangelegenheiten seit vier Jahren für Studierende der k. b. Kunstakademie und Kunstgewerbeschule und neuerdings als Dienstaufgabe abhalte. Sie werden auch von Künstlern, Kunstgewerbetreibenden, Dekorationsmalern, Lackierern und Fabrikanten besucht. Der Inhalt dieser Vorträge ist hauptsächlich den Bedürfnissen der Studierenden angepaßt, berücksichtigt aber auch jene der letztgenannten Kategorien. Es genügte daher nicht, nur eine Beschreibung der Herstellung, Eigenschaften und Analyse der Farben und Malmaterialien nebst Angaben über ihre Anwendung in den einzelnen Maltechniken zu geben, ohne die Grundlage für die Festigung und Verwertbarkeit dieser Kenntnisse durch Einschiebung eines propädeutischen Teiles über die nötigsten Grundbegriffe der Chemie und Physik zu schaffen. Von den meisten neueren Lehrbüchern der Maltechnik vertritt diese Tendenz nur das bekannte ausgezeichnete Werk von Prof. Dr. Fr. Linke: „Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel“. 2. Auflage; Esslingen 1908 und zwar in bezug auf die Chemie. Indessen legte schon der bayerische Konservator und Kunstmaler Fr. X. Fernbach die Notwendigkeit der naturwissenschaftlichen Behandlung der Maltechnik in seinem Lehrbuche der Ölmalerei vom Jahre 1843 dar.

Da das wirksamste Mittel zur künftigen Verbesserung der Maltechnik der Unterricht in Materialienkunde an Kunststudierende und Lehrlinge ist, durfte im vorliegenden Buche der erwähnte propädeutische Teil nicht ausgeschaltet werden, selbst auf die Gefahr hin, daß es dadurch den übrigen Interessenten weniger dienen würde, als ein solches, das naturwissenschaftliche Kenntnisse voraussetzt.

In den die optischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften der Malmaterialien behandelnden Abschnitten legte ich Wert auf die Betonung des Umstandes, daß ihre heutige Verwendungsart noch keineswegs die höchst erreichbare Kunstleistung verbürgt.

Es war ferner notwendig, in einem solchen Buche nicht nur die Bedürfnisse der Kunstmalerei zu berücksichtigen, sondern auch jene des Handwerkes, das durch die Verschlechterung der Malmaterialien ebenso getroffen wird, wie erstere. Sodann mußte auf den wichtigen Umstand hingewiesen werden, daß im Maler- und Lackierergewerbe sich viele Kenntnisse erhalten haben, deren künftige Berücksichtigung in der Kunstmalerei als wünschenswert erscheint.

Endlich war es notwendig, über die Bedeutung und die Ziele der modernen Bewegung zur Verbesserung der Maltechnik, die sich in den Arbeiten der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren und jenen der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien verkörpern, Aufschlüsse zu geben und Vorschläge für die weitere Förderung dieser Arbeiten zu machen, die in dem zu schaffenden deutschen Farbenbuche der Körperfarben ihren vorläufigen Abschluß finden sollen.

Als Leiter der Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik an der technischen Hochschule in München und Vorsitzender der Kommission zur Schaffung des deutschen Farbenbuches bin ich in der glücklichen Lage, an den genannten Aufgaben mitzuwirken. Ich hielt es außerdem für zweckdienlich, in dieses Buch auch die aus der genannten Anstalt hervorgegangenen Originalabhandlungen teils vollständig, teils im Auszuge aufzunehmen, um die Interessenten mit dem neuesten Stande der Forschung auf den betr. Gebieten bekannt zu machen, alte Vorurteile zu zerstreuen und neue Anknüpfungspunkte zu geben. Mit der Aufnahme dieser Abhandlungen beabsichtige ich nämlich, zu zeigen, daß auf dem Gebiete der Maltechnik auch die Wissenschaft noch viele Lücken gelassen hat, die auszufüllen sind, um eine wahrhaft moderne Maltechnik zu schaffen.

Ich halte es ferner an dieser Stelle für geboten, jenen Darstellungen mancher Werke entgegenzutreten, aus welchen die Anschauung geschöpft werden könnte, es habe die Wissenschaft von der maltechnischen Praxis nichts mehr zu lernen, jener Werke also, die die heutige Maltechnik als ein in sich abgeschlossenes Ganzes darstellen, in dem nur Mißstände abzustellen seien und die außer acht lassen, anzuführen, daß hier vielerseits durch neue vereinte Arbeit neues Gute zu schaffen ist.

Die Methoden der Fabrikation der Farbstoffe und der wissen-

schaftlichen Untersuchung der Malmaterialien konnten aus naheliegenden Gründen eine erschöpfende Behandlung nicht erfahren.

Die einschlägige Literatur ist bis zum Dezember 1908 berücksichtigt worden. Die Grundlagen für die Schaffung einer künftigen rationellen Maltechnik sind, wie ich im vorausgegangenen dargelegt zu haben glaube, die Elemente der Chemie und Physik, die Grundzüge der wissenschaftlichen Materialienkunde, die Kunsthistorie und die Erfahrungen der gewerblichen Praxis. In diesem Sinne faßte ich den Titel dieses Buches.

Indem ich es der Öffentlichkeit übergebe, stelle ich an alle Produzenten, Konsumenten und Verarbeiter die Bitte, mich auf vorhandene Mängel aufmerksam zu machen und Ergänzungen zu veranlassen; denn nur durch Zusammentragung und Verschmelzung der Erfahrungen aller Interessentenkreise kann im Laufe der Zeit ein Werk geschaffen werden, das der gesamten Maltechnik allgemein Nutzen schafft.

München, im Januar 1909.

Dr. A. Eibner.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

3. Kapitel.

4. Kapitel.

Seite

5. Kapitel.

Erster Teil.

Die Farbstoffe.

A. Anorganische Farbstoffe.

6. Kapitel.

20. Kapitel.

21. Kapitel.

22. Kapitel.

23. Kapitel.

24. Kapitel.

Seite

Die in der Malerei und Lackiererei verwendeten Balsame und Harze.

25. Kapitel.

Balsame 337

26. Kapitel.

Die Harze 357

27. Kapitel.

Die Lacke 377

Berichtigungen.

Seite 1, Zeile 8 von unten, statt Ainmüller lies: Ainmiller.
„ 22, „ 15 und 16 von oben, statt PbO_2 = Mennige lies: Pb_3O_4 = Mennige, und statt Pb_3O_4 = Bleisuperoxyd lies: PbO_2 = Bleisuperoxyd.
„ 53, Mitte, statt wie u. a. lies: ferner.
„ 55, Zeile 17 von unten, statt aussetzen lies: aufsetzen.
„ 90, „ 8 von unten, statt Ferrocyan cisere lies: Ferrocyaneisen.
„ 343, „ 2 von unten } statt Dietrich
„ 344, „ 3 vor der Tabelle } lies: Dieterich.

Literatur-Übersicht.

Chemie.

Fette Öle, Fette, Wachse usw.

Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten. 5. Aufl., 1908. Julius Springer, Berlin.

Braun, K., I. Die Fette und Öle usw. 1907. Sammlung Göschen.

Engler, C., u. J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation. 1904. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Genthe, Alfr., Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses. 1906. (Dissertation.)

Holde, D., Untersuchung der Mineralöle und Fette usw. 2. Aufl., 1905. Julius Springer, Berlin.

Kitt, M., Die Jodzahl der Fette und Wachsarten. 1907. Julius Springer, Berlin.

Lewkowitsch, J., Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachse. 1905. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Mulder, G. J., Chemie der austrocknenden Öle. 1867. Julius Springer, Berlin.

Valenta, E., Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Bd. II. 1908. W. Knapp, Halle a. S.

Weger, M., Die Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle und Harze.

Ätherische Öle, Harze, Lacke usw.

Andés, L. E., Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. 1905. A. Hartleben, Wien.

Derselbe, Die Harzprodukte. 1905. A. Hartleben, Wien.

Derselbe, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. 1908. A. Hartleben, Wien.

Bottler, M., Harze und Harzindustrie. 1907. Dr. M. Jänecke, Hannover.

Derselbe, Die Lack- und Firnisfabrikation. 1908. W. Knapp, Halle a. S.

Dieterich, K., Analyse der Harze, Balsame und Gummiarten. 1900. Julius Springer, Berlin.

Gildemeister, E., u. Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. 1899. Julius Springer, Berlin.

Rebs, H., Die Spiritusfabrikation. Selbstverlag, Pasing.

Semmler, F. W., Die ätherischen Öle. 4 Bände. 1906—1908. Veit & Co. Leipzig.

Farbenfabrikation und wissenschaftlich maltechnische Werke.

Bersch, J., Die Malerfarben und Malmittel. 1905. A. Hartleben, Wien.

Beutel, E., Die Materialien des Kunst- und Dekorationsmalers. 1907. Gerlach & Wiedling, Wien.

Church, A. H., The Chemistry of Paints and Paintings. 1901. Jeeley & Co., London.
Church-Ostwald, Farben und Malerei. 1908. G. D. W. Callwey, München.
Gentele, J. S., Lehrbuch der Farbenfabrikation. 3. Aufl. 1906. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
Georgievics, Gg. v., Lehrbuch der Farbenchemie. 3. Aufl., 1907. Fr. Deuticke, Leipzig und Wien.
Hoffmann, R., Ultramarin. 1902. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
Jennison, Francis H., übers. v. Dr. R. Rübenkamp, Die Herstellung von Farblacken. 1907. Steinkopff & Springer, Dresden.
Keim, A. W., Über Maltechnik. 1903. A. Förster's Verlag, Leipzig.
Lettenmeyer, L., Erkennung und Unterscheidung der Maler- und Anstreichfarben. 1907. Verlag „Der Maler". J. F. Steinkopf, Stuttgart.
Linke, Fr., Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel usw. 1904. P. Neff, Eßlingen.
Mierzinski, St. v., Handbuch der Farbenfabrikation. 2 Bände. A. Hartleben, Wien.
Munkert, Dr. A., Die Normalfarben. 1905. Ferd. Enke, Stuttgart.
Parry, F. J., and J. H. Coste, The Chemistry of Pigments. 1902. Scott, Greenwood & Co., London.
Pettenkofer, M. v., Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerien usw. 2. Aufl. 1907. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
Schwalbe, C. G., Neuere Färbetheorien. 1907. Ferd. Enke, Stuttgart.
Standage, H. C., The Actists Manual of Pigments. 1896. Grosby Lockwood & Son, London.
Zerr, Gg., Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken. 1907. Steinkopff & Springer, Dresden.
Zerr. Gg., u. R. Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation. 1906. Steinkopff & Springer, Dresden.

Physik.

Farbenlehre, physikalische Chemie usw.

Berger, E., Farbenlehre. 1898. J. J. Weber, Leipzig.
Brücke, E., Physiologie der Farben. 1887. S. Hirzel, Leipzig.
Formánek, J., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. I. Teil. 2. Aufl. 1908. Julius Springer, Berlin.
Grätz, L., Das Licht und die Farben. 1906. B. G. Teubner, Leipzig.
Heine H., u. Lenz, Über Farbensehen besonders der Kunstmaler. 1907. G. Fischer, Jena.
Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. 1908. Steinkopff, Dresden.
Ostwald, W., Malerbriefe. 1904. S. Hirzel, Leipzig.
Peltzer, Alf., Die ästhetische Bedeutung von Göthe's Farbenlehre. 1903. C. Winter's Univ.-Buchh., Heidelberg.
Rählmann, Dr. E. von, Über Farbenlehre und Malerei. 1901. E. Reinhardt, München.
Vogel, H. W., Praktische Spektralanalyse. 1889. B. Oppenheim, Berlin.
Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide. 1905. G. Fischer, Jena.

Künstlerisch-maltechnische Werke.

Czapek, R., Grundprobleme der Malerei. 1907. Klinkhardt & Biermann, Leipzig.
Eyth, K., u. F. G. Meyer, Das Malerbuch. 1899. E. A. Seemann, Leipzig.
Gussow, C., Maltechnische Winke und Erfahrungen. 1907. E. Reinhardt, München.
Kiesling, E., Wesen und Technik der Malerei. 1908. K. W. Hiersemann, Leipzig.
Ludwig, H., Grundsätze der Ölmalerei. 1893. W. Engelmann, Leipzig.
Derselbe, Technik der Ölmalerei. 2 Bände, 1893. W. Engelmann, Leipzig.
Raupp, K., Handbuch der Malerei. 1904. J. J. Weber, Leipzig.
Schultze-Naumburg, P., Die Technik der Malerei. E. Haberland, Leipzig.

Spezielle maltechnische Werke.

Barret, Gg., Aquarellmalerei. 1904. P. Neff, Eßlingen.
Friedlein, E., Tempera und Temperamalerei. 1906. G. D. W. Callwey, München.
Jännicke, F., Porzellan-, Steingut- und Fayencemalerei. 1891. P. Neff, Eßlingen.
Derselbe, Glasmalerei. 2. Aufl., 1898. P. Neff, Eßlingen.
Derselbe, Tempera und Pastelltechnik. 1893. P. Neff, Eßlingen.
Pereira Freiherr von, Leitfaden für die Temperamalerei.

Gemäldekunde.

Büttner, Dr. Frz., Pfänner zu Thal, Handbuch der Gemäldekunde.
Dalbon, Ch., Restauration des tableaux. 1905. L. Henry May, Paris.
Frimmel, Th. v., Gemäldekunde. 2. Aufl., 1904. J. J. Weber, Leipzig.
Lucanus, F. G. H., Vollständige Anleitung zur Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Gemälde usw. 1881. Helm'sche Buchh., Halberstadt.
Secco-Suardo, G., Il Ristauratore dei Dipinti 1894. N. Hoepli, Milano.
Tyck-Crano, Leo, Das Restaurieren von Gemälden. 1896. A. Reimann, Wien.
Voss, E., Bilderpflege. 1899. K. W. Hiersemann, Leipzig.

Kunstgeschichte.

Antike und mittelalterliche Werke.

Cennino Cennini, Das Buch von der Kunst oder Traktat der Malerei, übersetzt von Al. Ilg. 1888. W. Braumüller, Wien.
Lionardo da Vinci, Das Buch von der Malerei, übersetzt von H. Ludwig. 1882. W. Braumüller, Wien.
Carel van Mander, Das Leben der niederländischen und deutschen Maler, übersetzt von H. Floerke. 1906. Gg. Müller, München.
Plinius historia naturalis.
Vitruvius, Baukunst, Übersetzungen von A. Rode und Frz. von Reber.

Neuere Werke.

Berger, E., Beiträge zur Entwickelungsgeschichte der Maltechnik. 3 Bände, 1907. G. D. W. Callwey, München.
Cremer, Frz. Gerh., Untersuchungen über den Beginn der Ölmalerei. 1899. L. Voß & Co., Düsseldorf.
Derselbe, Studien zur Geschichte der Ölfarbentechnik. 1895. Voß & Co.
Dalbon, Ch., Les origines de la peinture à l'huile. 1904. Perrin & Co., Paris.
Donner von Richter, O., Die erhaltenen antiken Wandmalereien usw. 1869. Breitkopf & Härtel, Leipzig.
Eastlake, Ch. L., Materials for a History of Oil Painting. 1893. London, und Übersetzung von J. Hesse: Beiträge zur Geschichte der Ölmalerei. 1907. A. Hartleben, Wien.
Ebers, Gg., Antike Porträts: Die hellenistischen Bildnisse aus dem Faijum. 1893. W. Engelmann, Leipzig.
Fernbach, Fr. X., Enkaustik. 1845. München.
Derselbe, Ölmalerei. 1843. München.
Graul, R., Die antiken Porträtgemälde aus den Grabstätten des Faijum. 1888. E. A. Seemann, Leipzig.
Knirim, F., Die Harzmalerei der Alten. 1839. Fr. Fleischer, Leipzig.
Popp, Dr. J., Martin Knoller. 1905. Wagner'sche Univ.-Buchh., Innsbruck.
Reber, Frz. v., Geschichte der Malerei von Anfang des 14. bis zum Ende des 18. Jhrts. 1894. F. Bruckmann A.-G., München.
Voll, Prof. Dr. K., Altniederländische Malerei. 1905. München.

Maltechnische Spezialwerke.

Berger, E., Böcklins Technik. 1905. G. D. W. Callwey, München.
Fromentin, E., Die alten Meister. Belgien, Holland. 1907. Br. Casierer, Berlin.
Ostwald, Prof. Dr. W., Kunst und Wissenschaft.
Popp, Dr. H., Maler-Ästhetik. 1902. J. H. Ed. Heitz, Straßburg.
Servaes, Frz., Giovanni Segantini. 1907. Klinkhardt & Biermann, Leipzig.
Thode, H., Böcklin und Thoma. 1905. C. Winter's Univ.-Buchh., Heidelberg.

Zeitschriften.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie, Hamburg.
Farbenzeitung, Berlin.
Süddeutsche Malerzeitung, München.
Technische Mitteilungen für Malerei, München.
Werkstatt der Kunst, München.



Einleitung.

Historisches.

In der Vorrede wurde erwähnt, daß die Versuche zur Einführung rationeller Malverfahren in Deutschland von Bayern ausgingen. In der Tat wurden die Grundlagen für die Weiterentwickelung der in diesem Lande seit etwa 25 Jahren systematisch unternommenen neueren Versuche zur Sanierung der Maltechnik schon in der Regierungszeit König Ludwig I. geschaffen, als durch diesen kunstbegeisterten Monarchen das gesamte Kunstleben Bayerns einen höheren Aufschwung erlebte. Es konnte daher nicht fehlen, daß schon damals auch der Technik der Malerei besondere Beachtung geschenkt wurde.

So datieren aus jener Zeit die Versuche zur Wiederbelebung der monumentalen Freskomalerei und der Verbesserung ihrer Technik. Es entstanden damals in München die berühmten Fresken von Peter Cornelius, Rottmann und Kaulbach.

Das Problem ihrer größeren Wetterfestigkeit wurde durch Einführung des von Nep. v. Fuchs in Landshut hergestellten Wasserglases als Fixierungsmittel zu lösen gesucht. Es entstand hierdurch eine neue Art der Monumentalmalerei, die Stereochromie, welche von Schlotthauer und Kaulbach ausgeübt wurde. Ihre weitere Ausbildung fanden diese Arbeiten in neuerer Zeit durch A. W. Keim in der Mineralmalerei. Bekannt ist ferner die auf direkte Einwirkung des königlichen Mäcens zurückzuführende Wiedererweckung der Technik der Glasmalerei in München durch Ainmüller, der Porzellanmalerei in der kgl. Porzellanmanufaktur Nymphenburg und die Einführung einer neuen Methode der Enkaustik durch Frz. X. Fernbach, welcher neben Schnorr v. Karolsfeld in dieser Technik die Wandgemälde im Neubau der Residenz in München herstellte. In diese Zeit fallen auch die ersten Anfänge zur Weiterentwickelung der Aquarellmalerei in Bayern, die sich an Namen wie Moritz v. Schwind, Eduard Hildebrand, Friedrich Eibner knüpfen. Was ferner

Pettenkofer später für die Restaurierung und Erhaltung von Ölgemälden leistete, ist inzwischen in die Arbeitsmethode aller Gemäldegalerien und Restaurierungsateliers übergegangen.

Es entstand damals in Bayern schon eine maltechnische Literatur, in der sich Anschauungen über Künstlererziehung vorfinden, die ganz den modernen entsprechen: der kgl. Konservator und Kunstmaler Frz. X. Fernbach betonte, wie erwähnt, in seinem im Jahre 1843 erschienen Lehr- und Handbuche der Ölmalerei die Notwendigkeit der Ausbildung der Kunststudierenden nach der Seite der Materialienkenntnis und auf Grundlage der Chemie. In diesem Buche findet sich eine Summe wertvollen wissenschaftlich-maltechnischen Materiales vor, das Fernbach sich durch zweijähriges Studium der Chemie bei Professor Nep. v. Fuchs an der Universität Landshut beschaffte.

Auf diesem für eine gesunde Weiterentwickelung der Maltechnik so günstigen Boden Münchens fand im Jahre 1886 die Gründung der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren statt, die bis heute tätig ist und eine Reihe segensreicher Einrichtungen getroffen hat. Ihr Organ, die von A. W. Keim gegründeten Technischen Mitteilungen für Malerei dienen dem Zwecke der Aufdeckung von Mißständen auf dem Gebiete der Maltechnik, der Wiedererweckung alter und der Verbreitung neuer Kenntnisse über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Malmaterialien und der rationellen Ausführung der verschiedenen Maltechniken. Die erste Privatanstalt zur Untersuchung von Malmaterialien wurde in München von A. W. Keim gegründet.

Die richtige Erwägung, daß die Grundlagen einer rationellen Maltechnik in der Anbahnung der Verbesserung der Qualität der Malmaterialien liege, führte in den letzten Jahren in München zur Bildung einer Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien, die gegenwärtig Mitglieder aus ganz Deutschland zählt.

Die von dieser Kommission zu sammelnden Erfahrungen und aufzustellenden Normen sollen in dem zu schaffenden Deutschen Farbenbuche der Körperfarben niedergelegt werden, einem Sammelwerke, das über die Beschaffenheit sämtlicher Malerfarben und Malmaterialien in gedrängter Kürze Aufschluß geben soll. Die Vorarbeiten der deutschen Farbenbuchkommission auf den Sitzungen in Nürnberg (1906), Hannover (1907) und München (1908) lassen hoffen, daß dieses für die gesamte Maltechnik grundlegende Werk in nicht allzuferner Zeit zustande kommt.

Der Bedeutung der Bestrebungen zur Förderung rationeller Malverfahren in Bayern wurde im Jahre 1906 seitens des Staates und der Landesvertretung durch Übernahme der von A. W. Keim gegründeten Technischen Versuchsanstalt für Malerei durch den Staat und Angliederung derselben an die Technische Hochschule unter der Bezeichnung Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik Ausdruck gegeben.

Inzwischen wurden auch im Reiche ähnliche Anstalten errichtet in dem chemischen Laboratorium der Kunstakademie Charlottenburg, Vorstand Prof. Dr. E. Täuber und dem Laboratorium der Kunstschule Weimar, Vorstand Prof. Hasse. Daß die Notwendigkeit der Reformen auf dem Gebiete der Maltechnik auch außerhalb Deutschlands erkannt ist, wurde schon in der Vorrede erwähnt. In Wien besteht das chemische Laboratorium der Kunstgewerbeschule, deren Leiter Prof. Dr. Fr. Linke zugleich Dozent für Materialienkunde an der Kunstakademie in Wien ist. In England wird dieses Fach durch den Prof. der Chemie A. H. Church an der Royal Academy of Arts in London vertreten.

Die Förderung rationeller Malverfahren ist demnach heutzutage schon zu einer internationalen Kulturarbeit geworden. Die Bedingungen ihrer ersprießlichen Durchführung liegen zunächst in der Herstellung von Wechselbeziehungen zwischen Produktion und Konsumption auf der Grundlage der Materialienkunde.

---

1. Kapitel.

Einführung in die Chemie.

Begriff: Physik.

Wie in der Vorrede angedeutet wurde, bestehen die gegenwärtigen Mißstände in der Maltechnik auf zwei getrennten Gebieten, auf dem der Herstellung und dem der Verwendung der Farben- und Malmaterialien. Demgemäß haben die Maßnahmen zu ihrer Abstellung ebenfalls nach zwei Richtungen zu erfolgen, nämlich in der künftigen Bereitstellung möglichst einwandfreier Materialien und in der Unterweisung der Konsumenten bezüglich der Mittel zu ihrer Beurteilung. Als drittes Glied in der Reihe der Maßnahmen zur rationellen Ausbildung der Maltechnik schließt sich der Versuch an, die Produzenten mehr als es bisher der Fall war, in die Bedürfnisse der maltechnischen Praxis einzuweihen, damit die Qualität der Materialien künftig ihren Verwendungsarten voll entspricht.

Es ist ersichtlich, daß die obigen Aufgaben zum großen Teile rein didaktischer Natur sind und daß ihre Lösung auf dem Wege des Unterrichtes am sichersten erfolgen kann.

Der großartige Erfolg, den die Naturwissenschaften auf allen Gebieten der modernen Technik erzielt haben, wird auch in der Maltechnik nicht ausbleiben, wenn diese mehr wie bisher von ihrem Geiste durchdrungen sein wird. Wie schon kurz angedeutet sind die hier in Betracht kommenden Hilfswissenschaften Chemie und Physik.

Die Wichtigkeit des Zusammenwirkens dieser beiden Disziplinen für die Maltechnik ist, wie schon erwähnt wurde, nicht allenthalben

erkannt. In der Tat wird vielfach angenommen, daß die Beseitigung der unhaltbaren, ausbleichenden oder ihre Töne sonst verändernden und unechten Farbstoffe schon die Gesundung der heutigen Maltechnik bedeute. Da es sich bei diesen Vorgängen zumeist um chemische Erscheinungen handelt, spielt allerdings die Chemie hier eine ganz bedeutende Rolle. Betrachtet man jedoch die wichtigen Vorgänge des Einschlagens, Nachdunkelns, Abblätterns von Farben, das Springen und Reißen der Ölfarbe, das Blindwerden eines Firnisses usw. genauer, so gelangt man zu der Erkenntnis, daß es sich hier nicht um chemische, sondern um physikalische Erscheinungen handelt, deren Tragweite in der Maltechnik groß genug ist, um den Wunsch zu erwecken, ihren Ursachen nachzugehen, d. h. die Physik ebenfalls als Hilfswissenschaft der Maltechnik zu erkennen.

Allerdings befindet sich ein Bild, das mit Rissen und Sprüngen übersät, dessen Firnis derart blind geworden ist, daß man die Farben kaum mehr erkennt, keineswegs in so schlimmem, unrettbarem Zustande, wie ein anderes, dessen Farben ausgebleicht oder sonst chemisch verändert sind. Es sind also die für den Bestand von Bildern schädlichsten und gefährlichsten Vorgänge chemischer Art, daher gebührt der Chemie der Vorrang unter den Hilfswissenschaften zur Verbesserung der heutigen Maltechnik.

Dem didaktischen Zwecke der Einführung in den Gegenstand dieses Buches folgend ist es zunächst nötig, die Begriffe Chemie und Physik auseinander zu halten, d. h. zu definieren:

„Physik ist die Lehre von den Eigenschaften der Stoffe; Chemie jene von den Veränderungen der Stoffe.“

a) Physikalische Erscheinungen.

Unter Stoffen versteht man die verschiedenen Arten der Materie, aus welchen alle materiellen Dinge hergestellt sind. Man unterscheidet die einzelnen Stoffe voneinander durch bestimmte, ihnen zukommende Eigenschaften, welche verschieden von zufälligen sind. So ist z. B. Stahl ein Stoff. Eine Messerklinge ist kein Stoff, sondern ein aus dem Stoffe Stahl hergestelltes Instrument. Luft, Wasserdampf, Wasser, Eis sind Stoffe. Es gibt also gasförmige, flüssige und feste Stoffe. Ein und derselbe Stoff kann je nach der Temperatur und dem Drucke, welchem er ausgesetzt ist, fest oder flüssig sein. Es ist demnach der Aggregatzustand, d. h. die Art des Zusammenhanges der kleinsten Teilchen eines Stoffes kein Unterscheidungsmerkmal für Stoffe. Wasserdampf, Wasser und Eis sind stofflich identisch. Auch die Form ist als zufällig angenommen vom Begriff Stoff unabhängig. Eine Kugel aus Blei ist stofflich gleich mit Bleidraht. In manchen Fällen gehört auch die Farbe zu den zufälligen Eigenschaften. So ist weißglühendes Platin stoffich nicht verschieden von Platin bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen ist bei anderen Stoffen die Farbigkeit eine ihnen zugehörige Eigenschaft. Solche Stoffe nennt man Farbstoffe.

Jeder Stoff besitzt also eine beschränkte Anzahl von Eigenschaften, durch die er hinreichend charakterisiert ist. Sie liegen in seiner chemischen Zusammensetzung begründet. Je einfacher diese ist, desto weniger charakteristischer Merkmale bedarf er zu seiner Erkennung. So ist z. B. der Stoff Kupfer rascher und einfacher zu definieren, als etwa der Stoff Leim, weil das Kupfer ein sehr einfacher, Leim ein sehr kompliziert zusammengesetzter Stoff ist.

Die Stoffe können zu ihren typischen Eigenschaften noch andere annehmen. So kann ein Stück Eisen magnetisch gemacht werden. Es hat dadurch eine Eigenschaft angenommen, die es vorher nicht besaß. Dem magnetisierten Eisen kann der Magnetismus genommen werden, ohne, daß es aufhört, der Stoff Eisen zu sein; ebensowenig wie geschmolzenes oder rotglühendes Eisen sich stofflich verändert hat.

Derartige Veränderungen der Stoffe, wodurch nur ihr Aggregatzustand ihre Form, Farbe zeitweilig verändert oder eine ursprünglich nicht vorhandene Eigenschaft hinzugewonnen, nicht aber ihre stoffliche Natur geändert wird, nennt man physikalische Veränderungen und die hierzu führenden Vorgänge physikalische Vorgänge. Wenn z. B. flüssige Luft in offenem Gefäße verdampft, oder mit ihr Quecksilber zum Gefrieren gebracht wird, so finden hier physikalische Vorgänge statt d. h. Änderungen der gewöhnlichen Aggregatzustände zweier Stoffe: der Luft und des Quecksilbers. Wenn Zinnober in einer Retorte erhitzt sich in Dampf verwandelt und in der Vorlage wieder zu festem Zinnober kondensiert, so findet hierbei nur eine vorübergehende Änderung seines Aggregatzustandes statt. Der sublimierte Zinnober besitzt alle stofflichen Eigenschaften des nicht sublimierten. Ebenso verhält es sich mit der Farbenveränderung, welche das Scarletrot (Jodquecksilber) beim Erhitzen zeigt. Es schmilzt und nimmt beim Erkalten gelbe Farbe an. Es ist ein Charakteristikum derartiger physikalischer Veränderungen, daß sie relativ leicht rückgängig gemacht werden können. So wird durch Schmelzen gelb gewordenes Scarletrot beim Reiben wieder rot.

Wenn man eine durchsichtige Glastafel pulvert, so erhält man ein weißes, völlig undurchsichtiges Pulver, welches also Eigenschaften besitzt, die man am Glase nicht a priori voraussetzt. Schmilzt man dieses Pulver, so hat man wieder durchsichtiges Glas. Ist ein Gemäldefirnis trübe geworden d. h., wie später näher erklärt wird, in einen Zustand übergegangen, ähnlich wie eine Glastafel durch Pulverisieren, und ist ein Bild hierdurch trübe geworden, so hat ebenfalls nur ein physikalischer Vorgang stattgefunden, der Firnis hat eine neue Zustandsform angenommen, aus der er relativ leicht in die ursprüngliche übergeführt werden kann. (Vergl. Pettenkofers Regenerationsverfahren 2. Kap. Ziff. 8 und 34.)

> „Die Lehre von denjenigen Veränderungen, welche mit den Stoffen vorgenommen werden können, ohne daß ihre stoffliche Natur, d. h. ihre Zusammensetzung, durch welche sie charakterisiert sind, sich ändert, bezeichnet man als Physik."

b) Chemische Erscheinungen.

Begriffe: Chemische Verbindung, Chemie; Affinität oder Verwandtschaft.

Im Knallgasgebläse werden gebrannter Kalk, Platin etc. einer so großen Erwärmung ausgesetzt, daß sie weißes Licht aussenden ohne sich sonst zu verändern. Sie nehmen also zu ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften noch jene an, auf die Dauer des Erhitzens selbstleuchtend zu werden. Entfernt man die Wärmequelle, so verschwindet diese Eigenschaft und beide Stoffe bleiben was sie vor dem Erhitzen waren: gebrannter Kalk und metallisches Platin.

Erhitzt man dagegen einen aus dem Metalle Magnesium hergestellten Draht an einer Bunsenflamme, so fängt er zu brennen an, d. h. er sendet Licht aus, das nicht an derselben Stelle verweilt, wo die Erhitzung des Drahtes ursprünglich stattfand, sondern durch die ganze Länge des Drahtes fortschreitet und außerdem hinterbleibt nach Erlöschen des Lichtes nicht das unveränderte biegsame, relativ harte und glänzende Metall, sondern ein weicher zerreiblicher, mattweißer Stoff, welcher mit dem Metalle Magnesium nicht die geringste Ähnlichkeit hat.

Erhitzt man einen dicken Eisendraht im Knallgasgebläse, so wird er anfangs rotglühend, weich, zuletzt flüssig; bei weiterem Erhitzen beginnt er jedoch unter prachtvollem Funkensprühen zu verbrennen. Die abgesprungenen Funken zeigen nach dem Erkalten keine der Eigenschaften des metallischen Eisens mehr. Sie sind mattschwarz und leicht zerreiblich.

Liegt ein Stück blankes Eisen längere Zeit an der Luft, gleichzeitig der Feuchtigkeit und der Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgesetzt, so beginnt ein Vorgang, der bezüglich des Endproduktes, welches er liefert, nächste Verwandtschaft mit dem eben erwähnten Verbrennungsvorgängen besitzt. Es entsteht brauner Eisenrost, welcher keine der typischen Eigenschaften des metallischen Eisens mehr besitzt.

Es haben also in diesen zwei Fällen Veränderungen der stofflichen Natur von Magnesium und Eisen stattgefunden, es sind aus diesen Stoffen zwei neue Stoffe entstanden, das verbrannte Magnesium oder Magnesiumoxyd und das verbrannte bezw. verrostete Eisen oder Eisenhammerschlag und Eisenrost.

Vorgänge dieser Art nennt man chemische Vorgänge, und die Lehre von den Gesetzen, unter welcher sie sich abspielen, ist Chemie.

Um mehr in das Wesen der erwähnten chemischen Vorgänge einzudringen, diene folgendes Experiment:

An dem einen Ende des Wagebalkens einer Säulenwage befindet sich ein Hufeisenmagnet, an dem etwas Eisenpulver (Ferrum limatum) haftet. Beide Wageschalen sind ausballanciert; die Zunge der Wage spielt am Nullpunkte. Nähert man nun dem Eisenpulver eine Flamme, so beginnt es zu glimmen und verglimmt langsam und vollständig. Indem sich dieser Vorgang vollzieht, sinkt die Wag-

schale, an welcher der Magnet befestigt ist, langsam und stetig; die Zunge der Wage macht einen immer größer werdenden Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite. Die Wagschale, an der sich der Magnet mit dem glimmenden Eisenpulver befindet wurde also schwerer, d. h. das Eisen hat durch die Verbrennung an Gewicht zugenommen.

In ähnlicher Weise kann man mittelst der Wage nachweisen, daß eine Kerze beim Brennen an Gewicht zunimmt, wenn man dafür sorgt, daß ihre Verbrennungsprodukte nicht in die Luft entweichen, sondern gewogen werden können wie das verglimmte Eisen. Ganz ebenso kann man beweisen, daß das Magnesium beim Verbrennen schwerer wird.

Die Gewichtszunahme der genannten Stoffe wie aller übrigen beim Verbrennen erfolgt durch Sauerstoffaufnahme aus der umgebenden Luft. Es entstehen auf diese Weise Vereinigungen der betr. Metalle und Metalloide mit Sauerstoff. Die Bindung eines Metalles usw. mit dem Sauerstoff ist in diesen zusammengesetzten Stoffen eine derartig innige und eigenartige, daß es durch keine physikalische Operation gelingt, sie zu lösen. Es kann sich also hier um keine mechanische Mischung oder Vermengung, noch um Legierung des Metalles usw. mit Sauerstoff handeln und zwar um so weniger, als beide Bestandteile einer solchen Verbindung ihre urspünglichen Eigenschaften nicht nur total verändert haben, sondern verschwunden, richtiger gesagt ineinander aufgegangen sind.

Derartige aus einfachen Stoffen, wie Eisen und Sauerstoff usw. durch einen Verbrennungs- oder sonstigen Vorgang entstandenen neuen zusammengesetzten Stoffe nennt man chemische Verbindungen: die Vorgänge, bei welchen chemische Verbindungen entstehen, bezeichnet man als chemische Vorgänge.

Die geheimnisvolle Energie, welche den meisten einfachen Stoffen innewohnt, und die sie veranlaßt, mit oder ohne gegebenen Anstoß, sich miteinander zu chemischen Verbindungen zu vereinigen, nennt man chemische Energie, Affinität oder Verwandtschaft. Um bei den gegebenen Beispielen zu bleiben, sagt man z. B.: Die einfachen Stoffe Eisen und Sauerstoff besitzen große chemische Affinität oder Verwandtschaft zueinander, vermöge welcher sie sich zu einem neuen zusammengesetzten Stoff, dem Eisenoxyd, vereinigen. Es kann also die angegebene kurze Definition des Begriffes Chemie in folgender Weise erweitert werden:

> „Chemie ist die Lehre von den Gesetzen, nach welchen sich einfache Stoffe miteinander zu zusammengesetzten Stoffen oder Verbindungen vereinigen."

Begriffe: Oxyd, Element, Synthese, Analyse.

Es entsteht nun die Frage, ob das verglühte Eisen, der Eisenhammerschlag wirklich aus Eisen und Sauerstoff besteht. Sie ist gelöst, wenn es gelingt, daraus sowohl Eisen als Sauerstoff mit den ihnen zukommenden Eigenschaften wieder zu erhalten, d. h. die

chemische Verbindung Eisenhammerschlag in ihre Bestandteile zu zerlegen. Dies geschieht u. a. im Hochofen, wo die Eisenerze mit Kohle erhitzt werden. Man erhält metallisches Eisen und Kohlensäure, eine Verbindung des ursprünglich im Eisenerze vorhandenen Sauerstoffes mit der Kohle. Dieser Vorgang kann nicht in einfacher und objektiver Weise experimentell vorgeführt werden. Es beruht auf ihm indessen die gesamte Technik der Metallgewinnung aus ihren Erzen, die Metallurgie. Die Verbindung der sogen. unedlen Metalle mit Sauerstoff ist eine derartig feste, daß ihre Isolierung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, die in den technischen Methoden der Metallgewinnung überwunden werden. Die sogen. edlen Metalle zeichnen sich dagegen dadurch aus, daß sie nur sehr schwer chemische Verbindungen eingehen. Deshalb bleiben solche Metalle wie das Silber, Gold, Platin blank und unverändert. Zwingt man sie, sich mit anderen Stoffen, wie z. B. Sauerstoff, zu verbinden, so sind die so entstandenen Verbindungen relativ unbeständig, also leicht zerlegbar. An solchen kann man nun leicht zeigen, woraus sie bestehen. Erhitzt man z. B. das rote Quecksilberoxyd längere Zeit stark, so verändert es sich chemisch. Es entsteht metallisches Quecksilber und der gasförmige Sauerstoff, dessen Anwesenheit man durch seine charakteristische Eigenschaft, die Verbrennung energisch zu unterhalten, nachweisen kann. Sauerstoff ist bekanntlich zur Erhaltung des tierischen Lebens, eines langsamen Verbrennungsprozesses, notwendig. Die atmosphärische Luft enthält neben Stickstoff 21 % Sauerstoff. Im reinen Sauerstoff verbrennen alle brennbaren Stoffe rascher und lebhafter als in der Luft. Man erkennt also u. a. die Anwesenheit von Sauerstoff in konzentriertem Zustande daran, daß ein glimmender Spahn sich entzündet. Bringt man einen solchen in eine Retorte, in welcher Quecksilberoxyd stark erhitzt wird, so fängt er zu brennen an — hierdurch ist die Anwesenheit von Sauerstoff nachgewiesen. Der metallische Beschlag, der sich an den kälteren Stellen der Retorte bildet, besteht aus Quecksilber, wie man sich leicht überzeugt. Es ist also experimentell bewiesen, daß das Quecksilberoxyd eine chemische Verbindung von metallischem Quecksilber mit Sauerstoff ist. Noch anschaulicher läßt sich zeigen, daß das Silberoxyd eine chemische Verbindung von metallischem Silber mit Sauerstoff ist; da die Zerlegung dieses Oxydes durch Hitze noch leichter gelingt als die des Quecksilberoxydes.

Alle chemischen Verbindungen einfacher Stoffe wie Quecksilber, Silber, Magnesium, Eisen, Kohlenstoff usw. mit Sauerstoff nennt man Oxyde (von oxys = sauer und Oxygenium = Sauerstoff). Weder Silberoxyd noch Quecksilberoxyd, Magnesiumoxyd noch Eisenoxyd usw. können z. Z. in mehr als zwei Bestandteile zerlegt werden, nämlich in das betr. Metall und Sauerstoff. Solche einfache, durch chemische Mittel bisher nicht weiter zerlegbare Stoffe nennt man Ur- oder Grundstoffe oder Elemente; die übrigen werden als zusammengesetzte Stoffe bezeichnet. Unter diesen gibt es mechanische Gemische und chemische Verbindungen.

Jede chemische Verbindung entsteht aus mindestens zwei Ele-

menten: Die Kraft, welche diese zusammenhält, nennt man wie erwähnt, die chemische Verwandtschaft, oder Affinität (affinis = benachbart). Sie ist eine relative Größe. Die Eigenschaft der edlen Metalle, sich sehr schwer mit Sauerstoff zu verbinden, drückt man wissenschaftlich aus, indem man von einer geringen Verwandtschaft (Affinität) beider zueinander spricht. Wenn auf der anderen Seite die Verwandlung des Eisenoxydes in metallisches Eisen große Schwierigkeiten bereitet, so spricht man von einer großen Affinität des Eisens, allgemein der unedlen Metalle zum Sauerstoff. Zwei Elemente, welche große Affinität zueinander besitzen, bilden naturgemäß beständige chemische Verbindungen, solche mit geringer Affinität unbeständige chemische Verbindungen. Zu den beständigen Verbindungen gehören die meisten Oxyde der unedlen Schwermetalle, wie Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Chromoxyd; daher sind die Ocker, welche Eisenoxyd als färbendes Prinzip enthalten, sehr beständige Farbstoffe, ebenso die Chromoxydfarben. Zu den beständigsten Oxyden, die man kennt, gehört das Kalziumoxyd, oder der gebrannte Kalk, welcher sogar in der Hitze des Knallgasgebläses unverändert bleibt. Relativ unbeständige chemische Verbindungen sind, wie schon erwähnt, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Sie gehören indes keineswegs zu den unbeständigsten, die man kennt. Es gibt solche, welche wie Chlorstickstoff und Jodstickstoff bei der leisesten Berührung sich unter lautem Knall zersetzen, also sogen. Explosivstoffe sind.

Es ist begreiflich, daß man Farbstoffe, Binde- und Malmittel nur aus der Klasse der beständigsten chemischen Verbindungen wählt.

Aus dem über die Entstehung und Zerlegung chemischer Verbindungen erwähnten ergibt sich nun eine schon etwas genauere Definition des Begriffes Chemie, der in folgendem zusammengefaßt werden kann:

> „Chemie ist die Lehre von den Veränderungen der Urstoffe oder Elemente durch Verbindung miteinander zu neuen zusammengesetzten Stoffen oder Verbindungen und deren Zerlegung in erstere.“

Die Chemie hat also zwei Hauptarbeitsgebiete:

1. Das der Zusammensetzung oder Herstellung von chemischen Verbindungen.

2. Das der Zerlegung derselben in ihre Bestandteile.

Die ersteren Operationen und Vorgänge faßt man unter dem Namen chemische Synthese (von synthesis = Zusammensetzung) zusammen; letztere nennt man Analyse (von analysis = Auflösung, Auseinandernehmen).

Ihre Anwendung auf die Maltechnik kennzeichnet sich in folgendem: Durch Synthese schafft man künstliche Farbstoffe usw.; mittels der Analyse stellt man ihre Zusammensetzung und demgemäß ihre Brauchbarkeit fest.

Unterschied zwischen mechanischen Gemengen und chemischen Verbindungen; einfache Farbstoffe oder Grundfarbstoffe und Mischfarben.

Man unterscheidet in der Maltechnik einfache Farbstoffe oder Grundfarben von den sogen. Mischfarben. Die ersteren sind solche, deren Farbton nur durch die chemische Zusammensetzung des betreffenden Farbstoffes bedingt ist. So ist z. B. das Chromgelb deshalb gelb, weil es aus der chemischen Verbindung chromsaures Blei besteht, die gelb gefärbt ist. Das Pariserblau besteht aus der chemischen Verbindung Ferrocyaneisen, welche blaue Farbe besitzt. Dagegen werden Mischfarben, wie die Chromgrüne, die grünen Zinnober usw. hergestellt, indem gelbe Grundfarbstoffe, wie Chromgelb bezw. Zinkgelb mit der Grundfarbe Pariserblau gemischt werden, so daß grüne Töne entstehen. Diese letzteren Farbstoffe sind also mechanische Gemenge aus gelben und blauen Farbstoffen. Es ist sehr wichtig, Grundfarben von Mischfarben unterscheiden zu lernen, da letztere manchmal die unangenehme Eigenschaft besitzen, sich in Anstrichen zu entmischen.

Mechanische Gemenge unterscheiden sich nämlich von chemischen Verbindungen prinzipiell dadurch, dass sie auf mechanischem Wege entmischt, d. h. in ihre Bestandteile zerlegt werden können, während dies bei chemischen Verbindungen nicht gelingt, was sich leicht an einem einfachen Beispiele zeigen läßt. Mengt man feingepulverten Schwefel mit Eisenpulver sehr innig zusammen, so erhält man ein Gemenge, in dem man weder den Gemengteil Schwefel noch das Eisen mit dem freien Auge erkennen kann. Daß dieses grüngraue Pulver nur ein mechanisches Gemenge und keine chemische Verbindung von Schwefel und Eisen ist, kann man u. a. leicht daran sehen, daß man das Eisen mit einem Magneten ausziehen und dieses Gemisch so entmischen kann.

Erhitzt man jedoch dieses Pulver nur gelinde, so fängt es mit lebhafter Flamme zu brennen an. Nach dem Erkalten hat man eine schwärzliche Masse, aus der nach dem Pulvern durch den Magneten kein Eisen mehr ausgezogen werden kann und in dem auch der Schwefel nicht mehr als solcher aufgefunden wird. Sie sind also scheinbar beide verschwunden. Tatsächlich haben sie sich miteinander zu einer chemischen Verbindung, dem Schwefeleisen, verbunden, welches ganz andere Eigenschaften besitzt als das Gemenge von Eisen und Schwefel.

Das Entmischen mechanischer Gemenge von Farbstoffen in Mischfarben tritt am raschesten dann ein, wenn die spezifischen Gewichte der Farbstoffe der Mischung sehr verschieden sind. Daher entmischen sich die Mischfarben aus dem schweren Chromgelb und dem sehr leichten Pariserblau verhältnismäßig leicht, wenn sie in Öl angerieben sind. Ebenso Mischungen des letzteren mit Zinnober usw. Man sucht in der Farbentechnik diesem Übelstande durch besondere Art der Herstellung der Mischfarben möglichst zu begegnen. Immer aber

bleiben diese Farbstoffe mechanische Gemenge zweier oder mehrerer Grundfarbstoffe.

Es entsteht nun die Frage, ob es wünschenswert ist, daß solche Mischfarben mechanische Gemenge bleiben. Das Beispiel mit dem Schwefel und dem Eisen zeigt, daß dies der Fall ist. Wenn nämlich durch Einwirkung von außen oder infolge der Beschaffenheit der betreffenden Farbstoffe das mechanische Gemenge derselben in chemische Verbindungen übergeht, so wird wie beim Erhitzen des Gemisches von Schwefel und Eisen Veränderung bezw. Zerstörung der Farbe eintreten. Man hat also in der Maltechnik wohl Ursache, das Eintreten von chemischer Verbindung zwischen den Farbstoffen einer Mischfarbe möglichst abzuwenden. Dies kann durch sachgemäße Auswahl der Farbstoffe geschehen. Man wird also solche nicht in Mischung mit anderen verwenden, welche sich als relativ unbeständige chemische Verbindungen erwiesen haben oder die sich gegenseitig nicht vertragen. Es sei hier nur auf das allgemein bekannte Verhalten von Mischungen von Cadmiumgelb und Schweinfurtergrün verwiesen, wobei die Unbeständigkeit des letzteren das rasche Schwarzwerden der Mischung verursacht. (Näh. hierüber im 9. Kap.: Über das Verhalten mineralischer Künstlerfarbstoffe in Mischung miteinander; verträgliche und unverträgliche Farbmischungen).

Wie schon angedeutet, kann das Eintreten einer chemischen Reaktion zwischen den Gemengteilen einer Mischfarbe auch durch äußere Umstände erfolgen. Mischt man z. B. Ultramarin und Bleiweiß in Wasser, so tritt, wie Versuche ergeben haben, auch nach mehreren Jahren keine chemische Reaktion zwischen beiden Farbstoffen und daher keine Änderung der Farbe ein. Gibt man dagegen zu diesem Gemenge etwas schweflige Säure, so geht das helle Blau rasch in ein schmutziges Graublau über. Die Ursache hiervon ist der Eintritt einer chemischen Reaktion zwischen dem durch die schweflige Säure angegriffenen Ultramarin und dem Bleiweiß, wodurch schwarzes Schwefelblei gebildet wird.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die auffälligsten und gefährlichsten Veränderungen, welche die Farben erleiden können, durch chemische und nicht durch physikalische Veränderungen hervorgerufen werden. Es ist daher Aufgabe des Malers, besonders die Ursachen der ersteren kennen zu lernen, sowie die Mittel, sie zu verhüten. Der erste Schritt hierzu besteht in der Erlangung von elementaren Kenntnissen über die chemische Zusammensetzung und das chemische Verhalten der in der Malerei verwendeten Farbstoffe, Bindemittel und Malmittel. Es wird im Laufe dieser Besprechungen indes klar werden, daß die Kenntnis der chemischen Eigenschaften der Malmaterialien bei weitem nicht ausreicht, um alle hier auftretenden abnormen Erscheinungen zu erklären, sondern daß hierzu einige physikalische Kenntnisse in Optik, Farbenlehre, Mechanik, Elastizitäts- und Wärmelehre nötig sind.

Materialienkunde ist also wie in allen Gewerben, so auch in der Malerei unerläßliche Vorbedingung zu ihrer rationellen Ausübung in bezug auf die Erzielung der Haltbarkeit der Erzeugnisse.

Begriffe: Metall, Metalloid.

Die Urstoffe oder Elemente, von welchen man heutzutage 79 kennt, teilt man nach ihren Eigenschaften in zwei große Klassen ein, in Metalle und Metalloide. Es ist scheinbar leicht zu definieren, was ein Metall ist: Ein glänzender, fester, harter, elastischer, schwerer, meist helle Farbe besitzender Stoff, mit hohem Schmelzpunkt usw. Doch reichen diese physikalischen Merkmale nicht aus, um den Begriff Metall erschöpfend zu definieren. Sie sind zum Teile sogar unzutreffend. Es gibt sehr weiche und sehr spröde Metalle, dann solche, die so leicht sind, daß sie auf Wasser schwimmen, wie Kalium und Natrium. Außerdem sind Magnesium und Aluminium sehr leicht. Kalium und Natrium haben sehr niedrige Schmelzpunkte; Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur sogar flüssig. Von vielen Metallen ist bekannt, daß sie höchste Temperaturen aushalten, ohne hierbei durch den Sauerstoff der Luft chemisch verändert zu werden, wie Platin, Iridium usw. Dagegen entzündet sich Magnesium schon an einer Kerzenflamme und Kalium brennt sogar auf Wasser und auf Kosten desselben.

Man kommt also in der Tat in Verlegenheit, soll man den Begriff Metall nach rein physikalischen Merkmalen definieren. Leichter gelingt die Definition auf chemischem Wege durch Vergleich der Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen der typischen Metalle mit jenen der Sauerstoffverbindungen der Metalloide:

Verbrennt man Grundstoffe oder Elemente im Sauerstoff und löst die gebildeten Oxyde (Sauerstoffverbindungen) in Wasser, so erhält man eine Lauge, Ätzlauge, Base, wenn das betreffende Element ein typisches Metall und eine Säure, wenn das Element ein echtes Metalloid war. Mit anderen Worten: die Sauerstoffverbindungen der Metalle bezw. Metalloide haben entgegengesetzt chemischen Charakter. Da indessen in der Natur nirgends schroffe Gegensätze vorkommen, so gibt es zwischen den typischen Metallen und Metalloiden Grundstoffe, deren Eigenschaften auf der Grenze zwischen jenen der Metalle und Metalloide stehen. So ist u. a. das Element Chrom zwar ein Metall und bildet daher das Chromoxyd, das zwar mit Wasser keine Lauge bildet, aber doch schwach basische Eigenschaften besitzt, vermag aber unter besonderen Bedingungen wie ein Metalloid zu reagieren, indem es dann eine andere Sauerstoffverbindung bildet, welche saure Eigenschaften besitzt, nämlich die Chromsäure, von welcher der Malerfarbstoff Chromgelb (chromsaures Blei) abstammt.

Zwei Beispiele werden die obigen Definitionen erläutern: Verbrennt man z. B. das Element Natrium im Sauerstoffgas und löst das gebildete Oxyd in Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich durch Berühren mit der Hand an der Schlüpfrigkeit, welche sie der Haut mitteilt, als Lauge erkennen läßt. Ein sicheres Reagens auf die Anwesenheit von Laugen ist der rote Lackmusfarbstoff; er wird davon blau gefärbt. Die erhaltene Flüssigkeit färbt in der Tat rotes Lackmuspapier stark blau, ist daher eine Lauge. (Natronlauge, Laugensteinlösung, Ätznatron.) Das Element Natrium ist also ein Metall.

Verbrennt man andererseits ein Stück Holzkohle in einem Kolben im Sauerstoff, so entsteht ein Gas, in dem eine Kerze erlischt und das mit Wasser geschüttelt eine Flüssigkeit liefert, die blaues Lackmuspapier rötet. Dies ist aber eine Eigenschaft aller in Wasser löslicher Säuren. Es ist also eine Säure, die Kohlensäure, entstanden, d. h. das Element Kohlenstoff ist ein Metalloid.

Die folgenden Tabellen enthalten die wichtigsten in der Maltechnik vorkommenden Metalle und Metalloide mit ihren Atomzeichen, Atomgewichten [1]) und Wertigkeitszahlen.

I. Metalle.

vulgärer Name	wissenschaftlicher Name	Atomzeichen	Atomgewicht	Wertigkeit (Valenz)
Aluminum		Al	27,1	III, IV.
Antimon	Stibium	Sb	120,2	III, V.
Baryum		Ba	137,4	II.
Blei	Plumbum	Pb	206,9	II, IV.
Cadmium		Cd	112,4	II.
Calcium		Ca	40,1	II.
Chrom		Cr	52,1	III, IV, VII.
Eisen	Ferrum	Fe	55,9	II, III, IV.
Gold	Aurum	Au	197,2	I, III.
Kalium		K	39,15	I.
Kobalt	Cobaltum	Co	59	II, IV.
Kupfer	Cuprum	Cu	63,6	I, II.
Magnesium		Mg	24,36	II.
Mangan		Mn	55	II, IV, VI, VII.
Natrium		Na	23,05	I.
Nickel	Nicolum	Ni	58,7	II, III, IV.
Quecksilber	Hydrargyrum	Hg	200	I, II.
Silber	Argentum	Ag	107,93	I.
Strontium		Sr	87,6	II.
Uran		U	238,5	IV, VI.
Wismuth	Bismuthum	Bi	208	III.
Zink	Zinkum	Zn	65,4	II.
Zinn	Stannum	Sn	119	II, IV.

II. Metalloide.

vulgärer Name	wissenschaftlicher Name	Atomzeichen	Atomgewicht	Wertigkeit (Valenz)
Arsen		As	75	III, V.
Bor		B	11	III, IV.
Brom		Br	79,96	I, III, V, VII.
Chlor		Cl	35,45	I, III, V, VII.
Jod		J	126,97	I, III, V. VII.
Kohlenstoff	Carbonium	C	12	II, III, IV.

[1]) Nach den Berechnungen der internationalen Atomgewichts-Kommission im Jahre 1908.

vulgärer Name	wissenschaftlicher Name	Atomzeichen	Atomgewicht	Wertigkeit (Valenz)
Phosphor		P	31	III, V.
Sauerstoff	Oxygenium	O	16	II, IV.
Schwefel	Sulfur	S	32,06	II, III, IV, VI, VIII.
Selen		Se	79,2	II, III, IV, VI.
Silicium		Si	28,4	IV.
Stickstoff	Nitrogenium	N	14,01	III, V.
Wasserstoff	Hydrogenium	H	1,01	I.

Chemische Zeichen und Formeln.

Die chemische Zeichenschrift kann man mit der Stenographie vergleichen; gleichzeitig liegt ihr eine Art von Algebra (Buchstabenrechnung) zugrunde. Man bezeichnet nämlich jedes Element mit dem Anfangsbuchstaben seines wissenschaftlichen Namens (Atomzeichen), z. B.:

Kohlenstoff = Carbonium = C,
Sauerstoff = Oxygenium = O,
Wasserstoff = Hydrogenium = H.

Reicht der erste Buchstabe zur Unterscheidung des betr. Elementes von anderen nicht aus, so fügt man ihm einen zweiten im Namen des betr. Elementes vorkommenden an, z. B.:

Quecksilber = Hydrargyrum = Hg; Gold = Aurum = Au,
Silber = Argentum = Ag, Kupfer = Cuprum = Cu,
Eisen = Ferrum = Fe, Zinn = Stannum = Sn.

Man hat zur Verhinderung der Materialienfälschungen auf dem Gebiete der Malerfarben vorgeschlagen, der Deklaration der Farben die chemischen Formeln der betr. Farbstoffe, soweit dies möglich ist, beizusetzen. Es ist also schon aus praktischen Gründen wünschenswert, das Nötigste über chemische Formeln kennen zu lernen. Will man z. B. das Wort Quecksilberoxyd, das wie schon bekannt eine chemische Verbindung der Elemente Quecksilber und Sauerstoff bedeutet, kurz und für Chemiker aller Länder verständlich bezeichnen, so schreibt man:

Hg O; denn Hg = Hydrarygrum = Quecksilber
und O = Oxygenium = Sauerstoff.

An Stelle von „Zinkoxyd“ schreibt man: Zn O; für „Magnesiumoxyd“: Mg O. Der Zinnober ist eine chemische Verbindung von Quecksilber (Hg) und Schwefel (Sulfur) (S); also ist die chemische Formel des Zinnobers:

Hg S.

Das schon vorgeführte Schwefeleisen ist eine chemische Verbindung von Eisen (Fe) und Schwefel (S), also ist die Formel des Schwefeleisens:

Fe S.

Dem Eingeweihten sagen jedoch diese chemischen Formeln, wie schon angedeutet, mehr als der Laie vermutet. Sie sind die Elemente zu einer Art von chemischer Algebra. Zur Erklärung des Nachfolgenden sei an das Experiment mit der Wage erinnert. Es wurde dort Eisen verbrannt und indem dieses geschah, wurde die das Eisen tragende Wagschale schwerer. Man erkannte hieran, daß das Metall sich mit Sauerstoff verband. Die Wage verrät aber noch mehr. Angenommen man hätte verschiedene Mengen Eisenpulver nacheinander abgewogen, dann an der Wage verbrannt und die jeweiligen Gewichtszunahmen festgestellt, so wäre zu bemerken gewesen, daß die bei den einzelnen Versuchen aufgenommenen Gewichtsmengen von Sauerstoff stets im gleichen Verhältnis zu den angewendeten Mengen Eisenpulver stehen; mit anderen Worten: das Verhältnis der Gewichtsmengen von Eisen und Sauerstoff in der chemischen Verbindung Eisenoxyd ist kein willkürliches, sondern ein konstantes. Genau das analoge Resultat findet man z. B. bei der Oxydation von Quecksilber zu Quecksilberoxyd. Man kann mittelst der Wage konstatieren, daß 200 g Quecksilber genau 16 g Sauerstoff aufnehmen, um Quecksilberoxyd zu bilden, oder daß in diesem das Verhältnis der Mengen von Quecksilber zu Sauerstoff stets 200:16 ist. Verallgemeinernd kann man hieraus schließen:

Die Bildung aller chemischen Verbindungen aus den Elementen erfolgt nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen ihrer Bestandteile. Diese Tatsache ist ein Naturgesetz. Es wurde von dem englischen Chemiker Dalton im Jahre 1808 gefunden und heißt das Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse. Seit seiner Entdeckung ist die Chemie erst zur Wissenschaft geworden.

> „Der Begriff chemische Verbindung muß also jetzt definiert werden als Vereinigung zweier oder mehrerer Grundstoffe oder Elemente zu einem zusammengesetzten Stoff, die stets in einem bestimmten und unabänderlichen Gewichtsverhältnis der die Verbindung bildenden Elemente erfolgt."

Atom, Atomgewicht, Molekül.

Unzählige quantitative Versuche über diese konstanten Gewichtsverhältnisse bei der Bildung von chemischen Verbindungen haben die Richtigkeit dieses wichtigsten Gesetzes der Chemie dargetan. Die kleinsten Mengen zweier Elemente, die wir uns denken können, verbinden sich miteinander stets nach diesen Verhältnissen und würden wir sie so gering wählen, daß die kleinsten unserer Gewichte sie nicht mehr anzuzeigen vermöchten, das Gesetz bliebe dennoch bestehen. Es muß also den kleinsten, nicht weiter teil- noch wägbaren Mengen der Elemente, die wir weder herstellen noch sehen, aber uns vorstellen können, die Fähigkeit innewohnen, sich miteinander nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen zu vereinigen. Diese kleinsten Mengen, in welchen sich die Elemente

miteinander verbinden, nennt man nach Dalton Atome unteilbare Mengen und die Gewichtsmengen, mit welchem sie sich untereinander zu chemischen Verbindungen vereinigen, nennt man die Atomgewichte der Elemente. Sie sind naturgemäß unbenannte Zahlen, da man Atome nicht wägen kann.

Betrachtet man nun die Formel

$$HgO$$

so erkennt man jetzt, daß sie mehr aussagt, als daß die Verbindung Quecksilberoxyd vorliegt. Sie gibt noch an, daß in dieser ein Atom Quecksilber vom Atomgewichte 200 sich mit einem Atome Sauerstoff vom Atomgewichte 16 zu der chemischen Verbindung Quecksilberoxyd mit dem Gewichte $200 + 16 = 216$ verbunden hat.

Der Chemiker vergegenwärtigt sich also bei Betrachtung der chemischen Formel einer Verbindung gleichzeitig die Zahlenwerte der betreffenden Atome und der Verbindung selbst. Da man eine Verbindung von zwei gleichen oder verschiedenen Atomen ein Molekül nennt (die kleinste Menge eines Elementes im freien Zustande oder einer Verbindung), so ist die Summe der Atomgewichte der Elemente einer chemischen Verbindung das Molekulargewicht derselben.

Die Kenntnis dieser Verhältnisse ist für jeden Fabrikanten unerläßlich, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

Angenommen, man wollte Zinnober darstellen, welcher die rote Modifikation der chemischen Verbindung Schwefelquecksilber ist, so muß man wissen, wie viel von beiden Bestandteilen man anwenden muß, um keine Verschwendung an Material zu begehen. Die chemische Formel des Zinnobers HgS sagt aus, daß er 200 Gewichtsteile Quecksilber und 32,06 Gewichtsteile Schwefel in chemischer Verbindung miteinander enthält. Man wird also um rationell zu arbeiten, 200 Teile Quecksilber und 32,06 Teile Schwefel in geeigneter Weise in chemische Reaktion miteinander bringen. Das Verhältnis der Atomgewichte der Elemente einer Verbindung muß man auch kennen, wenn man zu einer vorhandenen Menge des einen die zugehörige des anderen berechnen will: wenn man z. B. aus 350 kg Quecksilber Zinnober herstellen will, so findet man die hierzu nötige Menge Schwefel nach der Proportion:

$$200 : 32 = 350 : x.$$

Mit anderen Worten: Die gesamte Fabrikation künstlicher Farbstoffe beruht auf dem Gesetze von Dalton als wissenschaftlicher und kaufmännischer Basis.

Chemische Gleichungen.

Es lassen sich, wie oben gezeigt wurde, chemische Verbindungen mittelst der Atomzeichen in sehr einfacher Weise bildlich darstellen. Man kann außerdem mit denselben chemische Vorgänge sehr leichtfaßlich darstellen: dies geschieht durch die chemischen Gleichungen. Statt z. B. zu schreiben: Ein Atom Quecksilber verbindet sich mit einem Atom Schwefel zu einem Moleküle Quecksilbersulfid, schreiben wir:

$$Hg + S = HgS.$$

Der Vorgang der Bildung von Quecksilberoxyd wird so dargestellt:

$$Hg + O = HgO.$$

Die Verbrennung von Zink an der Luft zu Zinkoxyd drückt folgende Gleichung aus: $Zn + O = ZnO$.

Jene des Magnesiums die folgende:

$$Mg + O = MgO.$$

Chemische Gleichungen sind also sehr leicht verständlich und enthalten doch alle Grundlagen für eine rationelle Fabrikation von Farbstoffen.

Wertigkeit der Elemente (Valenz).

Die beigegebenen Tabellen der Elemente enthalten außer den Rubriken für die Atomzeichen und Atomgewichte noch eine weitere über die Wertigkeit der Elemente. Die Erklärung dieses Begriffes soll im folgenden gegeben werden:

Die durch die Formeln HgO, ZnO, CaO, MgO, HgS, FeS dargestellten chemischen Verbindungen bestehen sämtlich aus je zwei Elementen. Es gibt aber auch noch anders zusammengesetzte chemische Verbindungen, nämlich solche, in welchen das Zahlenverhältnis der sie zusammensetzenden Atome ein anderes ist als 1 : 1.

Zersetzt man Wasser im Eudiometer durch den galvanischen Strom, so erhält man die beiden Elemente, aus welchen das Wasser besteht, den Wasserstoff (H) und den Sauerstoff (O) in getrennten Schenkeln des Apparates und man sieht, daß der Wasserstoff das doppelte Volumen des Sauerstoffes einnimmt. Die Analyse des Wassers ergibt also, daß dieses aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht gemäß der Formel:

$$H_2O.$$

Es gibt eine Reihe von chemischen Verbindungen, in welchen das Verhältnis der sie zusammensetzenden Atome ebenfalls (2 : 1) ist, wie im Wasser z. B. im:

Silberoxyd = Ag_2O
Natriumoxyd = Na_2O
Kaliumoxyd = K_2O.

Verallgemeinert man diese Tatsache, so kommt man zu dem Schlusse: Es gibt Elemente, die mehr als ein Atom eines anderen Elementes chemisch zu binden vermögen. Solche Atome nennt man mehrwertige; jene, die nur ein Atom eines anderen Elementes zu binden vermögen, nennt man einwertig; zu diesem gehört u. a. auch der Wasserstoff.

Nach obigem Beispiele vom Wasser ist dagegen der Sauerstoff ein zweiwertiges Element, da er je 2 Atome Wasserstoff, Silber, Natrium und Kalium in den genannten chemischen Verbindungen festhält. Hieraus folgt aber, daß die letzteren Elemente einwertig sind. Da der Sauerstoff, wie wir sehen, zweiwertig ist, so müssen alle jene Elemente, welche sich mit ihm im Verhältnis (1 : 1) zu chemi-

schen Verbindungen vereinigen, ebenfalls zweiwertig sein. Es sind also Quecksilber, Zink, Kalzium, Magnesium zweiwertig. Da ferner Quecksilber zweiwertig ist und die Formel des Schwefelquecksilbers HgS ist, so muß auch der Schwefel zweiwertig sein können und da dies der Fall und die Formel des Schwefeleisens FeS ist, so muß auch das Eisen zweiwertig auftreten können.

Einwertig.	Zweiwertig.
Wasserstoff = H	Sauerstoff = O
Silber = Ag	Schwefel = S
Kalium = K	Quecksilber = Hg
Natrium = Na	Kalzium = Ca
	Zink = Zn
	Eisen = Fe.

Um die Valenz eines Elementes zu bezeichnen, setzt man über sein Atomzeichen die betreffende römische Zahl z. B.

$$\overset{I}{Ag}, \quad \overset{II}{Hg}, \quad \overset{I}{Na}, \quad \overset{II}{O}.$$

Es gibt Elemente, welche mehr als zwei Valenzen äußern können, also dreiwertige, vierwertige. Die höchste bisher beobachtete Valenzzahl ist VIII.

Ungesättigte Verbindungen.

Es ist nicht nötig, daß ein mehrwertiges Element in Verbindung mit anderen Elementen stets seine höchste Valenz zur Geltung bringt. Es kann auch nur einen Teil davon äußern. Daher finden sich in in den Tabellen auf Seite 13 bei den meisten Elementen zwei oder mehrere Valenzzahlen verzeichnet. Ein derartiges Element ist daher imstande, zwei oder mehrere Reihen von Verbindungen zu bilden. So bildet z. B. das Eisen mit Sauerstoff zwei Verbindungen, nämlich

$$\overset{II}{Fe}O = \text{Eisenoxydul und } \overset{IV}{Fe_2}O_3 = \text{Eisenoxyd.}$$

Im ersteren ist es zweiwertig, im letzteren vierwertig. Das Metall Chrom bildet ebenfalls zwei Sauerstoffverbindungen, nämlich

$$\overset{IV}{Cr_2}O_3 = \text{Chromoxyd und } \overset{VI}{Cr}O_3 = \text{Chromsäureanhydrid,}$$

in welchen es vier- bezw. sechswertig auftritt. Die durch die beiden Beispiele ausgedrückte Tatsache ist von außerordentlicher maltechnischer Wichtigkeit. Die verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Metalles unterscheiden sich nämlich zunächst durch die Farbe. Alle grünen Eisenverbindungen, wie Grünerde, sind Eisenoxydulverbindungen, alle roten sind Eisenoxydverbindungen. Vom grünen Oxyde des Chromes leiten sich die Farben Chromoxydgrün lasierend und deckend ab, vom roten, dem Chromsäureanhydrid die gelben und roten Chromfarben (Chromgelb, Chromrot).

Eine Verbindung, in der wie im Eisenoxydul nicht alle Valenzen des betr. mehrwertigen Elementes verbraucht sind, hat aber noch andere besondere Eigenschaften. Man nennt sie eine ungesättigte

Verbindung. Zu diesen gehört u. a. auch die schwefelige Säure, die bekanntlich ein gefährlicher Feind der Freskogemälde und verschiedener Farbstoffe, wie des Ultramarins ist. Sie entsteht, wenn man Schwefel an der Luft verbrennt und hat die Formel:

$$\overset{IV}{S}\overset{II.}{O_2}.$$

Da der Sauerstoff fast immer zweiwertig ist, so ist in derselben der Schwefel vierwertig. Nun ist allgemein bekannt, daß die schwefelige Säure Farbstoffe zerstört, Gerüche beseitigt, also desinfizierend wirkt usw. Sie übt diese Wirkung vermöge der ihr innewohnenden chemischen Energie aus, die sich darin äußert, daß sie in eine gesättigte Verbindung überzugehen sucht, nämlich in

$$\overset{VI}{S}\overset{II}{O_3}$$

das Schwefelsäureanhydrid, in dem der Schwefel die höchste Valenz (VI) erreicht hat, die er äußern kann. Dieser Übergang geschieht durch Sauerstoffaufnahme.

Ungesättigte Verbindungen sind also zumeist chemisch sehr aktiv, aufnahmefähig, also unbeständig.

Einer bildlichen Vorstellung folgend, denkt man sich die von einem Atome als Energiezentrum ausgehenden Valenzkräfte als gerade Linien, oder besser Strecken. Die ungesättigten Verbindungen enthalten dann freie Valenzen, die durch Pfeile angedeutet werden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

Eisenoxydul $\leftleftarrows\overset{II}{Fe} = O = FeO$ ungesättigte Verbindung.

$$\begin{matrix} \overset{IV}{Fe} = O \\ | \quad > O \\ Fe = O \end{matrix} = Fe_2O_3 \text{ gesättigte Verbindung.}$$

Schweflige Säure $\leftleftarrows\overset{IV}{S}\begin{matrix} / O \\ \backslash O \end{matrix} = SO_2$ ungesättigte Verbindung.

Schwefelsäureanhydrid $\overset{VI}{S}\begin{matrix} / O \\ = O \\ \backslash O \end{matrix} = SO_3$ gesättigte Verbindung.

Nicht nur in der anorganischen oder Mineralchemie, sondern auch in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organischen Chemie kennt man Elemente, die mit zwei verschiedenen Valenzen auftreten und daher ungesättigte und gesättigte Verbindungen bilden können. So ist z. B. das Kohlenstoffatom im allgemeinen vierwertig:

$$\begin{matrix} | \\ -C- \\ | \end{matrix}$$

Bei der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes bildet sich Kohlensäureanhydrid, dessen Formel

$$\overset{II}{O} = \overset{IV}{C} = \overset{II}{O}$$

ist.

Bei der unvollständigen Verbrennung dagegen entsteht an Stelle von Kohlensäure, bezw. daneben, das Kohlenoxydgas, das die Formel CO hat, In diesem Gase hat das Kohlenstoffatom nicht alle seine verfügbaren Valenzen verbraucht, wie nachstehende Formel zeigt:

$$\overset{IV}{\leftrightarrows C} = O.$$

Es sind also noch zwei Valenzen übrig; d. h. das Kohlenoxydgas ist eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung. Es kann noch ein Atom Sauerstoff aufnehmen und so in die gesättigte Verbindung Kohlensäure (CO_2) übergehen. Nimmt das Kohlenoxydgas den hierzu nötigen Sauerstoff aus den Lungen von Tieren und Menschen, so ersticken diese: Es ist also erklärlich, warum das Kohlenoxydgas giftig ist.

Die meisten ungesättigten chemischen Verbindungen besitzen also einen gewissen Energievorrat mittelst welchen sie sich in gesättigte verwandeln können. Die eminent praktische Bedeutung dieser theoretischen Betrachtungen für die Maltechnik wird erst bei Besprechung des Verharzungsprozesses des Terpentinöles und des Trockenprozesses der fetten trocknenden Öle klar werden. Bei den in der Malerei verwendeten Farbstoffen kommen allerdings ungesättigte Verbindungen selten vor. Ein hierher gehöriges Beispiel ist die Grünerde: Das färbende Prinzip derselben ist das Eisenoxydul in Verbindung mit Kieselsäure. Ersteres ist wie erwähnt eine ungesättigte Verbindung und sucht in das gesättigte rote oder braune Eisenoxyd überzugehen. Dieser Prozeß vollzieht sich beim Verwittern der Grünerde tatsächlich, wenn auch nur in geringem Grade. Sie nimmt dabei einen bräunlichen Ton an, der durch das gebildete Eisenoxyd hervorgerufen ist. Man kann solche Grünerden bekanntlich verbessern, indem man sie mit verdünter Salzsäure auszieht, welche das Eisenoxyd wegnimmt.

Beständige und unbeständige chemische Verbindungen und Farbstoffe.

Die Beständigkeit einer chemischen Verbindung ist in erster Linie abhängig von der Natur der sie zusammensetzenden Elemente und damit von dem Grade der Affinität derselben zueinander. Da Elemente mit möglichst entgegengesetzten Eigenschaften die grösste Verwandschaft zueinander haben, so werden im allgemeinen Farbstoffe, welche Verbindungen von typischen Metallen mit typischen Metalloiden sind, zu den beständigsten gehören, die es gibt. Hierzu gehören die Sauerstoffverbindungen von Metallen wie Kalzium, Zink, Eisen, Chrom usw. also die Farbstoffe: gebrannter Kalk, Zinkweiß, die gelben und roten Ocker, das Chromoxydgrün usw. In zweiter Linie

kann die Beständigkeit eines Farbstoffes abhängig sein von dem Mengenverhältnis der Atome des einen und des anderen Bestandteiles, aus denen er besteht. Bei mehrwertigen Elementen wie Eisen, Chrom, Mangan usw. ist wie schon angedeutet die Beständigkeit ihrer Sauerstoffverbindungen direkt abhängig von der Zahl der vom Metall aufgenommenen Atome Sauerstoff. So ist das Eisenoxydul FeO unbeständiger als das Eisenoxyd Fe_2O_3, welches mehr Sauerstoff enthält als ersteres. Die Ursache hiervon ist wie schon erwähnt, die, daß das Eisenoxydul ungesätigt ist und durch Aufnahme von Sauerstoff in Oxyd überzugehen sucht. Nun gibt es aber noch eine weitere Klasse von unbeständigen Verbindungen, welche nicht zu den ungesättigten, sondern zu den gesättigten gehören.

Die stufenweise Aufnahme von Sauerstoff bei Metallen bis zur Sättigungsgrenze d. h. bis zur Absättigung aller Valenzen führt nämlich bei bestimmten nicht typischen Metallen zu Verbindungen, die im chemischen Charakter von den Verbindungen derselben Metalle mit niedrigerem Sauerstoffgehalte gänzlich abweichen, ja in das Gegenteil verkehrt werden. Ein typisches Beispiel für diese Erscheinung ist das Metall Chrom. Verbindet es sich mit Sauerstoff in dem Verhältnis Cr_2O_3, so entsteht ein echtes Metalloxyd mit allen Eigenschaften derselben, ein sehr beständiges Oxyd. Es kommt in der Natur mit Eisenoxydul gemengt als Chromeisenstein vor. Künstlich hergestellt ist es das Chromoxydgrün deckend. Verbindet sich das Metall Chrom jedoch mit Sauerstoff in dem Verhältnis CrO_3, also derart, daß es sechswertig wird, so erhält man, wie schon erwähnt, eine Verbindung, welche nicht wie die typischen Metalloxyde basischen oder indifferenten Charakter hat, sondern sauren Charakter besitzt — die Chromsäure. Es bewirkt also hier die Vermehrung des Sauerstoffgehaltes eines Metalloxydes eine totale Änderung im chemischen Charakter der entstandenen Verbindung. So gibt es z. B. ausser dem Eisenoxyd eine Eisensäure, neben dem Manganoxyd die Mangansäure und Übermangansäure usw. Diese obwohl nominell gesättigten Verbindungen gehören nun wie die ungesättigten ebenfalls zu den unbeständigen. Sie suchen in die beständigeren, stabileren Oxyde überzugehen und können in diesem Sinne als übersättigte Verbindungen bezeichnet werden. Ein typisches Beispiel hierfür ist die genannte Chromsäure, welche schon beim Zusammenkommen mit Alkohol unter Entzündung desselben verändert, d. h. unter Verlust von Sauersoff zu grünem Chromoxyd reduziert[1]) wird. Daher gehören alle von der Chromsäure abgeleiteten Farbstoffe, das Chromgelb, Zinkgelb, gelber Ultramarin und die Mischfarben Chromgrün, Zinkgrün, die grünen Zinnober usw. zu den relativ unbeständigen mineralischen Farbstoffen. Sie werden mehr oder weniger leicht in grünes Chromoxyd rückverwandelt.

Diese Umwandlung erfolgt in sehr merklicher Weise schon durch Belichtung; in stärkerem durch chemische Agentien wie

---

[1]) Unter Reduktion versteht man nicht nur die Überführung eines Metalloxyds durch Entziehung des gesamten Sauerstoffgehaltes in das Metall, sondern auch die teilweise Entnahme von Sauerstoff aus einem höheren Oxyde.

schweflige Säure, Chlor usw. Daher sind die gelben und roten Chromfarben sowie die aus ersteren mit Blau oder Grün hergestellten Mischfarben, die Chromgrüne im Lichte nicht unbeschränkt haltbar.

Es sei hier im Zusammenhang auf die allgemeine Tatsache verwiesen, daß bei mehrwertigen Metallen die Vergößerung des Sauerstoffgehaltes ihrer Oxyde stets Farbenveränderung hervorruft, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Metalloxyd:	Farbe desselben:
FeO = Eisenoxydul	schwarz; in Verbindungen grün.
Fe_2O_3 = Eisenoxyd	braun, rot.
Cr_2O_3 = Chromoxyd	grün.
CrO_3 = Chromsäure.	rot; in Verbindungen gelb bis rot.
PbO = Bleioxd, Bleiglätte.	gelb.
PbO_2 = Mennige	rot.
Pb_3O_4 = Bleisuperoxyd	braun.

Aus dem über die Atomgewichte der Elemente und die Valenz erwähnten geht hervor, daß die Kenntnis dieser beiden Begriffe zur Aufstellung von chemischen Formeln und Gleichungen, sowie zur rationellen Leitung der Fabrikation von künstlichen Farbstoffen unerläßlich ist, da nur aus diesen Gleichungen die zur Herstellung dieser Farbstoffe nötigen Mengen der Ausgangsmaterialien berechnet werden können und aus der Kenntnis der Valenzen der Elemente auf die Beständigkeit der betreffenden Farbstoffe geschlossen werden kann.

Begriffe: Base, Säure, Salz.

Basen.

Verallgemeinert man das am Eingange des letzten Kapitels über Eigenschaften der Verbindungen von Metallen bezw. Metalloiden mit Sauerstoff erwähnte, so ergibt sich folgendes:

Die Metalle verbinden sich mit Sauerstoff zu Oxyden, welche stark oder schwach basische Eigenschaften besitzen, d. h. sich im ersteren Falle häufig mit Wasser zu chemischen Verbindungen vereinigen, welche in demselben löslich sind und laugenhaften Charakter besitzen, d. h. rotes Lakmus bläuen, viele Farbstoffe zerstören, Fette verseifen, also die Haut schlüpfrig machen bezw. zerstören usw. Man nennt solche Verbindungen anorganische Basen. Ihre Bildung aus den betr. Oxyden und Wasser zeigen folgende Gleichungen:

$$\overset{I}{Na_2}\overset{II}{O} + H_2O = (NaOH)_2.$$

Natriumoxyd + Wasser = Natriumhydroxyd, Ätznatron, Natronlauge, Laugensteinlösung.

$$\overset{I}{K_2}\overset{II}{O} + H_2O = (KOH)_2.$$

Kaliumoxyd + Wasser = Kaliumhydroxyd, Ätzkali, Kalilauge.

Natronlauge und Kalilauge nennt man allgemein ätzende Alkalien zum Unterschiede von den kohlensauren Alkalien wie Soda und Pottasche (Na_2CO_3 und K_2CO_3).

Hierher gehört auch das Ätzammoniak oder der Salmiakgeist eine wässerige Lösung des Gases, Ammoniak: NH_3 von der Formel:

$$NH_4.OH.$$

Ammoniak wird künstlich erhalten durch Erhitzen von Salmiak (Chlorammonium) mit Ätzalkalien oder Kalk und ist in einem Nebenprodukte der Leuchtgasfabrikation, dem Gaswasser enthalten. Es findet wie die ätzenden fixen Alkalien vielfache Verwendung in der Maltechnik, so in der Wasserglasmalerei usw.

Von den aus Erdalkalimetallen (Baryum, Kalzium usw.) erhältlichen, in Wasser löslichen Basen sind zu nennen: das Baryumoxydhydrat oder Barytwasser und das Kalkwasser. Die Bildung beider Verbindungen veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$\overset{II}{BaO} + H_2O = \overset{III}{Ba(OH)_2}.$$

Baryumoxyd + Wasser = Baryumoxydhydrat, Barytwasser.

$$\overset{II}{CaO} + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Kalziumoxyd, gebrannter Kalk + Wasser = Kalziumhydrat, Ätzkalk, gelöschter Kalk, Kalkwasser.

Letztere Verbindung spielt bekanntlich bei der Herstellung von Luftmörtel eine Rolle und ist das Bindemittel in der Kalktüncherei und Freskomalerei. (Vgl. 15. Kap.)

Die ätzenden Alkalien werden hergestellt durch Wechselumsetzung zwischen den kohlensauren Alkalien und Ätzkalk. So stellt man z. B. aus Holzaschenlauge, welche Pottasche (kohlensaures Kalium) enthält, das Ätzkali, durch Kochen mit Kalkmilch dar nach folgender Gleichung:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + (KOH)_2$$

Pottasche (kohlensaures Kali) + Ätzkalk = kohlensaurer Kalk + Ätzkali.

Der gebildete kohlensaure Kalk ist in Wasser unlöslich und kann durch Filtrieren entfernt werden. Dampft man die erhaltene Kalilauge bis zur Entfernung des Wassers ein, so erhält man das feste Ätzkali, welches u. a. zum Verseifen der Fette dient. (Seifensiederei, 20. Kap. Einleitg.)

Säuren.

Es verbinden sich andererseits die Metalloide mit Sauerstoff zu Oxyden, welche schwach oder stark saure Eigenschaften besitzen, d. h. sich mit Wasser zu chemischen Verbindungen vereinigen, welche blauen Lackmusfarbstoff röten, Metalle auflösen, sauer schmecken bezw. riechen und daher Säuren genannt werden.

Der Bildung der Säuren aus den Oxyden der Metalloide oder Säureanhydriden mittelst Wasser kann in den folgenden

Gleichungen veranschaulicht werden: Verbrennt man Kohle im Sauerstoff, so entsteht wie erwähnt ein Oxyd des Kohlenstoffes, das man Kohlensäureanhydrid (Kohlensäuregas) nennt. Es hat die Zusammensetzung

$$CO_2.$$

Dieses Gas, welches die Verbrennung nicht unterhält — ein Licht erlischt, Tiere ersticken darin — verbindet sich mit Wasser zu einer Säure, der wässerigen Kohlensäure, wissenschaftlich Kohlensäurehydrat genannt, nach folgender Gleichung:

$$CO_2 + H_2O = CO_3H_2.$$

Kohlensäureanhydrid + Wasser = Kohlensäure.

Verbrennt man Schwefel an der Luft, so entsteht das schon erwähnte Oxyd des Schwefels, das gasförmige Schwefeldioxyd, oder Schwefligsäureanhydrid. Leitet man dieses Gas in Wasser, so entsteht eine Säure die man schweflige Säure nennt:

$$SO_2 + H_2O = SO_3H_2.$$

Schwefeldioxyd + Wasser = Schweflige Säure.

Man kann aus obigem eine Definition des Begriffes Säure ableiten. Hiernach sind Säuren chemische Verbindungen aus Metalloiden mit Sauerstoff und Wasserstoff. Einige solche Säuren sind:

CO_3H_2 = Kohlensäure,
SO_3H_2 = Schweflige Säure,
SO_4H_2 = Schwefelsäure,
PO_4H_3 = Phosphorsäure,
NO_3H = Salpetersäure,
$C_2O_3H_2$ = Essigsäure.

Nun gibt es aber auch Säuren, welche wie die sogen. Halogenwasserstoffsäuren keinen Sauerstoff enthalten und doch teilweise sehr starke Säuren sind, z. B.:

ClH = Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure).
BrH = Bromwasserstoffsäure,
JH = Jodwasserstoffsäure,
FlH = Fluorwasserstoffsäure,
SH_2 = Schwefelwasserstoffsäure.

Es ist also zur Bildung einer Säure Sauerstoff nicht unumgänglich notwendig. Die allgemeine Definition des Begriffes Säure ist also: Unter Säuren versteht man Verbindungen von Metalloiden mit Wasserstoff.

Erkennung der Säuren: Wie es Reaktionen auf Metalle bezw. Metalloide gibt, so gibt es auch Reaktionen auf Atomgruppen. Zu diesen gehören einige Erkennungsreaktionen der wichtigsten Säuren. So hat die Atomgruppe SO_4 der Schwefelsäure die Eigenschaft, sich mit dem Metalle Baryum zu einer in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, dem schwefelsauren Baryum oder Schwerspat, zu vereinigen. Wenn diese Reaktion sich in wässeriger Lösung vollzieht, so entsteht ein charakteristischer weißer Niederschlag, von dessen Bildung man mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Schwefel-

säure schließt. Die Entstehung desselben ist also die Erkennungsreaktion auf Schwefelsäure oder auf schwefelsaure Salze (Sulfate).

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) wird erkannt durch Zusatz von Silbernitrat (Höllensteinlösung) zur zu prüfenden Flüssigkeit. Bei Anwesenheit dieser Säure entsteht ein voluminöser, käsiger, weißer, am Lichte violett werdender Niederschlag von Chlorsilber.

Phosphorsäure weist man nach durch Erwärmen der betr. Flüssigkeit mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon. Bei ihrer Anwesenheit entsteht ein äußerst charakteristischer gelber kristallinischer Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon. (Dieser Nachweis wird zur Charakterisierung der Beinschwarze benutzt, s. diese: 7. Kap. Ziff. 14.)

Bildung von Salzen aus Säuren und Basen.

Säuren und Basen bilden ausgesprochene chemische Gegensätze. Beide sind chemisch außerordendlich aktiv. Es ist daher erklärlich, daß sie beim Zusammenbringen nach dem allgemeinen naturwissenschaftlichen Grundsatze, daß Stoffe mit ungleichartigen Eigenschaften starke Verwandtschaft zueinander zeigen, miteinander unter Bildung neuer Verbindungen reagieren. Letztere nennt man Salze.

Versetzt man z. B. äquivalente Mengen von Natronlauge und Salzsäure miteinander, so entsteht unter Erwärmung (Reaktionswärme) eine neue Verbindung nach folgender Gleichung:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$
$$\text{Natronlauge} + \text{Salzsäure} = \text{Chlornatrium} + \text{Wasser}.$$

Die entstandene Verbindung Chlornatrium nennt man auch Kochsalz oder Salz kurzweg. Letzterer Name wurde später Sammelname für alle chemischen Verbindungen, welche durch Zusammenwirkung von Säuren und Laugen entstehen.

Die Chemie kennt strenggenommen nur drei Arten von Verbindungen: Basen, Säuren und Salze. Es werden also alle in der Maltechnik verwendeten Farbstoffe einer dieser drei Klassen von Verbindungen angehören müssen.

Es ist aus dem Vorigen ersichtlich, daß Malerfarbstoffe im allgemeinen weder Säuren noch Basen sein können, da diese die tiefgreifendsten Reaktionen miteinander eingehen würden, welche von Farbveränderung begleitet sein müßten. Man kann sich daher streng genommen nur eine Klasse von chemischen Verbindungen denken, zu welchen die Farbstoffe gehören könnten, nämlich die Salze. In ihnen sind die zwischen Säuren und Basen bestehenden Gegensätze ausgeglichen und die betr. Energievorräte verbraucht. Daher sind die Salze im allgemeinen neutral reagierende Verbindungen, d. h. sie haben weder sauren noch basischen Charakter, sind unter gleichen Bedingungen relativ reaktionsunfähig d. h. beständig und ohne Einfluß auf den Lackmusfarbstoff.

Bezüglich der Nomenklatur der Salze ist zu erwähnen, daß sie nach der Säure benannt werden, von der sie abstammen, so spricht man von

salzsauren Salzen oder Chloriden,
schwefelsauren Salzen oder Sulfaten,
kohlensauren Salzen oder Karbonaten,
salpetersauren Salzen cder Nitraten,
chromsauren Salzen oder Chromaten,
kieselsauren Salzen oder Silikaten,
schwefelwasserstoffsauren Salzen oder Sulfiden.

Die überwiegende Mehrheit der natürlichen und künstlichen Malerfarbstoffe aus dem Mineralreiche besteht aus Salzen. Es gibt bekanntlich nicht nur in Wasser lösliche, sondern auch darin unlösliche Salze, wie z. B. den kohlensauren Kalk oder das Kalziumkarbonat, das als Kreide in der Natur vorkommt, den schwefelsauren Baryt oder das Baryumsulfat, das als Schwerspat bergmännisch gewonnen wird, das kieselsaure Aluminium oder Aluminiumsilikat, das natürlich als Ton vorkommt, den Zinnober, das chromsaure Blei oder Bleichromat, welches als Chromgelb bekannt ist usw. Ferner sind die künstlichen Farbstoffe Bleiweiß, Kadmiumgelb, Zinkgelb, Zinnober, Pariserblau, Schweinfurtergrün einfache oder kompliziertere in Wasser unlösliche Salze von Säuren mit Schwermetallen.

Nun wurde aber u. a. in dem Zinkweiß ein Farbstoff vorgeführt, der nicht ein Salz, sondern ein Oxyd ist. Andere Farbstoffe, wie Bleiglätte, Mennige, Braunstein, Umbra, die gelben und roten Ocker, die künstlichen Eisenfarben, das Chromoxydgrün sind ebenfalls Metalloxyde. Da auch diese Oxyde tatsächlich Malerpigmente und zwar wie bekannt haltbare sind, so läßt sich aus dem Vorausgegangenen sofort der Schluß ziehen, daß diese Oxyde nicht jene ätzenden Eigenschaften haben können wie jene des Natriums, Kaliums, Kalziums etc., dies ist auch der Fall. Die Natur gefällt sich darin, bei aller Strenge ihrer Gesetze nicht zu schematisieren und nur strenge Gegensätze gegenüber zu stellen, sondern in den Eigenschaften der Verbindungen allmähliche Übergänge zu schaffen, welche die einzelnen Klassen derselben verbinden. Schulgemäß ausgedrückt heißt dies für den vorliegenden Fall: die Oxyde der meisten Schwermetalle entbehren des ätzenden bezw. Basencharakters unter den in der Maltechnik in Betracht kommenden Verhältnissen teilweise oder ganz. Sie sind daher unbedenklich als Malerfarbstoffe zu verwenden.

Die anorganischen und mineralischen Grundfarbstoffe, welche für die Verwendung als Strichfarben in Betracht kommen, sind also soweit sie nicht der Gruppe der Elemente angehören, wie Gold, Silber, die Bronzen, ferner Graphit, Lampenschwarz usw. entweder Salze im weitesten Sinne des Wortes oder chemisch indifferente Oxyde oder Oxydhydrate von Schwermetallen.

Begriffe: Farbe, Farbstoff, Pigment oder Körperfarbstoff, Textilfarbstoffe, Schmelz- und Brennfarben, Strichfarben, Malerfarbstoffe.

Das Wort „Farbe“ wird im deutschen vulgär in drei verschiedenen Bedeutungen gebraucht. 1. Zur Bezeichnung der optischen Erscheinung der verschiedenen farbigen Lichtarten. So spricht man

von der blauen und roten Farbe im Spektrum, der gelben Farbe der Natriumflamme, von der blauen des Wassers, des Firmamentes usw. 2. Zur Bezeichnung der farbigen Erscheinung bei Stoffen. Wir sagen z. B.: der Zinnober ist eine rote Farbe; richtiger wäre zu sagen: er ist ein Stoff, der rote Farbe besitzt. 3. Zur Bezeichnung malfertiger Gemische aus Farbstoffen und Bindemitteln. Im englischen bestehen hierfür die Bezeichnungen colour, pigment und paint. Man kann indessen auch im deutschen diese drei Begriffe richtig bezeichnen, wenn man das Wort „Farbe" an sich zur Bezeichnung der verschiedenen optischen Erscheinungen bei der Dispersion des weißen Lichtes reserviert, gefärbte Stoffe nur als Farbstoffe (Textil-, Malerfarbstoffe) und letztere für sich als Körperfarbstoffe, in Verbindung mit ihren Bindemitteln je nach Verwendung als Anstrich-, Druck- oder Malerfarben usw. bezeichnet. Hierbei soll der Ausdruck „Körperfarbstoffe" nicht allgemein farbige Körper bezeichnen, sondern Farbstoffe, welche „Körper" besitzen.

Es ist also das Fremdwort „Pigment" für Körperfarbe, welches ursprünglich dasselbe wie farbiger Stoff bedeutete, überflüssig. Die Zusammensetzung „Pigmentfarbe", die eigentlich eine Tautologie ist, kommt neuerdings für Teerfarblacke in Anwendung, die für Anstrichzwecke verwendbar sind (s. u. Teerfarbstoffe, 13. Kap.).

Es wird indessen nicht zu verhindern sein, daß das Wort „Farbe", auch künftig im Sinne von Strichfarbe, Malerfarbe als Terminus technicus gebraucht wird. Wünschenswert ist aber, daß sich die Begriffe „Farbstoff" und „Körperfarbstoff" in ihrer richtigen Bedeutung einbürgern.

Unter Farbstoffen versteht man natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte gefärbte Stoffe, welche innerhalb gewisser Grenzen in stets gleichbleibender Zusammensetzung und Qualität erhalten bezw. hergestellt werden können und zum Färben ungefärbter Stoffe bezw. Gegenstände dienen. Die Färbung der letzteren kann erzielt werden: 1. indem der Farbstoff den zu färbenden Gegenstand vollständig durchdringt und mit ihm sog. Adhäsions- oder chemische Verbindungen eingeht, oder indem er auf denselben nur aufgestrichen wird und ihn dann bedeckt. Zu den Farbstoffen der ersten Art gehören die Textilfarbstoffe, d. h. die in der Färberei der Gespinstfasern verwendeten Farbstoffe und die Schmelz- oder auch Brennfarben der Glasmalerei. Im allgemeinen werden diese beiden Arten von Farbstoffen in gelöster Form angewendet. Die Textilfarbstoffe sind zumeist — mit Ausnahme der Druck-, Appretur- und Küpenfarbstoffe — in Wasser löslich; die Schmelzfarbstoffe (Glasmalerei) sind löslich in den zu färbenden Glasflüssen. Der größere Teil der in der Keramik verwendeten Farbstoffe (Brennfarben im engeren Sinne) wird dagegen in unlöslicher Form verwendet, also im Prinzipe ähnlich den Strich- und Druckfarbstoffen. Erstere beiden Klassen von Farbstoffen scheiden hier aus der Betrachtung aus. Die in diesem Buche zu behandelnden Körperfarbstoffe zur Herstellung von Strichfarben oder Anstrichfarben und Druckfarben müssen im Gegensatze zu den obigen in den allgemeinen

Lösungsmitteln und in den in den verschiedenen Zweigen der Strich- und Druckfarbentechnik üblichen Bindemitteln unlöslich sein. Ein weiterer Unterschied zwischen Glasfarben und Strichfarben ist der, daß erstere stets im durchfallenden, letztere in der Regel — mit Ausnahme der Lasurfarben — im auffallenden Lichte zur Wirkung und Betrachtung kommen.

Um die wichtigsten Unterschiede im Wesen und der Anwendung von Strich- und Schmelz- bezw. Brennfarben noch deutlicher hervorzuheben, soll kurz auf die Glasmalerei und Keramik eingegangen werden.

Glasmalerei.

Nach der historischen Entwickelung, welche die Glasmalerei nahm, unterscheidet man drei in der Technik verschiedene Methoden, welche das Wesen derselben im ganzen erkennen lassen.

1. Die musivische Glasmalerei. Sie ist die älteste Methode. Hier wird das Bild aus einzelnen Stücken gefärbter Gläser zusammengesetzt, die entweder durch Auflösen des Farbstoffes im Glasflusse oder als sogenannte Überfanggläser hergestellt sind. Die Malerei im eigentlichen Sinne beschränkt sich bei dieser Methode auf Umrißzeichnung und Schattengebung. Die Bildwirkung beruht im wesentlichen auf der Harmonie der farbigen Flächen im durchfallenden Lichte. Die Anwendung von Methoden nach Art der Tafelmalerei ist hier weder üblich noch stilgemäß. Diese Art von Glasmalerei hat sich als monumentale Glasmalerei zur Ausschmückung von Kirchenfenstern vom 5. Jahrhundert bis gegen das Ende der gotischen Periode erhalten.

2. Verbindung der ersteren mit Schmelzmalerei oder Malerei in Schmelzfarben. Diese Manier kam in der Renaissancezeit auf und ist Kabinetmalerei. Ihr folgte zeitlich

3. die Glasmalerei mit Schmelzfarben. Hier werden die Farbstoffe auf weißes oder farbloses Glas aufgebracht und eingeschmolzen. Schmelzfarben sind Gemische von bestimmten anorganischen Farbstoffen mit Flußmitteln, welch letztere als Bindemittel zu dienen haben. Die Farbstoffe werden hier nur durch das Flußmittel auf dem Glase festgeklebt (eingebrannt). Letzteres ist ein Gemenge von leicht schmelzbaren Gläsern (Bleiglas) mit Borax usw. Zum Auftragen der Schmelzfarben auf das Glas (Malen) dient das sogenannte Dicköl d. h. eingedicktes Terpentinöl, auch Lavendelöl, venetianisches Terpentin usw. Sie werden zu Unrecht als Bindemittel der Schmelzmalerei bezeichnet. Als solches kann nur der Schmelzfluß gelten. Diese moderne Art von Glasmalerei dient zur Herstellung von kleineren Bildern (Wappenmalerei usw). Sie ist keine Glasmalerei im alten Sinne, sondern eine Malerei auf Glas — daher ist hier auch das Prinzip der ersteren, nur mit durchsichtigen Farben zu wirken nicht strenge gewahrt. Die Anwendung von Schmelzfarbenmalerei in der musivischen Malerei und die damit verbundene stärkere Betonung der Zeichnung und Modellierung sowie die hieraus

sich ergebende Negierung der Flächenwirkung bedeutet eine stilistische Entartung der monumentalen Glasmalerei.

Noch größere Anklänge an die Tafelmalerei, als sie in der Glasmalerei mit Schmelzfarben zutage treten, finden sich in der

Porzellanmalerei und Keramik.

Bei dieser Art von Malerei kommen die Farbstoffe hauptsächlich auf undurchsichtigem Grunde zur Wirkung und werden also meist im auffallenden Lichte beurteilt. Sie ist insoferne ebenfalls Schmelzfarbenmalerei, als hier die Farbstoffe mittelst eines relativ leicht schmelzbaren Flußmittels (Fluß) durch Einbrennen d. h. Erweichen des letzteren und der Unterlage auf dem Scherben festgegeklebt bezw. mit ihm innig verschmolzen werden. Lösung der Farbstoffe im Bindemittel tritt hier in fast allen Fällen ein. Diese Art von Malerei kommt also im Wesen jener mit Strichfarben schon nahe.

Charakteristisch für diese Art der Schmelzfarbenmalerei ist, daß hier die Farben den gewünschten Ton zumeist erst beim Einbrennen erhalten. Es ist daher die Porzellanmalerei usw. diejenige Art von Malerei, bei welcher die spätere Wirkung der aufgetragenen Farben am wenigsten voraus beurteilt werden kann. (Vergl. Fresko- und Aquarellmalerei. 15. Kapitel A und 16. Kap. 1.)

Die Handelsfarben der Keramik sind zumeist Metalloxyde oder Gemische aus solchen, welche mit ihrem Flußmittel zusammengerieben in Pulverform verkauft werden. Sie sind also mit den pulverförmigen Farbstoffen der Anstrichtechnik nicht direkt vergleichbar, da sie das Bindemittel schon enthalten.

Eine übersichtliche und wissenschaftliche Nomenklatur der Farben für Keramik ist z. Z. schwer durchführbar, da sie fast gar nicht nach ihrer stofflichen Zusammensetzung, sondern meist nach dem Farbtone benannt werden, welchen sie im Schmelzflusse annehmen. Es ist diese Art von Nomenklatur in der Keramik eine unerläßliche praktische Maßnahme, die ihre Berechtigung darin findet, daß der Maler mittelst derselben die spätere Wirkung des eingebrannten Bildes einigermaßen vorher zu beurteilen vermag. Es kann also hier von einem Mißstand in der Nomenklatur kaum gesprochen werden.

Die erwähnten aus der Natur der Pigmente und der Art ihrer Verwendung sich ergebenden technischen Schwierigkeiten, die Beschränktheit der Palette und andere technische Momente ergeben eine gewisse Unfreiheit bezw. einen Schematismus bei der Ausführung von keramischen Malereien, wodurch die Stellung dieser Art von Malerei zur Kunstmalerei mit Strichfarben bestimmt ist.

Ehe wir in die Betrachtung der Eigenschaften und die Verwendung der Körperfarbstoffe eintreten können, ist eine kurze und leichtfaßliche Darstellung des Zustandekommens von farbigem Licht und den Beziehungen zwischen diesem und den Farbstoffen notwendig.

---

2. Kapitel.

Physikalische Grundbegriffe.

Das Licht, die Farben und Farbstoffe.

Zweckdienliche praktische Verwendung von Farben in Kunst und Gewerben ist ohne Kenntnis des Wesens des Lichtes und der Farben nicht möglich. Die Aneignung einer Reihe elementarer Kenntnisse unterstützt auch hier das instinktive Handeln, regt zu kritischer Betrachtung komplizierter Erscheinungen an und kann so dazu führen, die Maltechnik mehr und mehr zu vertiefen. Gleichzeitig soll durch das Folgende die hohe Bedeutung der Physik für die Malerei beleuchtet werden.

1. Entstehung und Wesen des weißen Lichtes.

Erhitzt man einen festen schwer schmelzbaren oder unschmelzbaren Stoff wie Eisen, Platin, gebrannten Kalk, Kohle usw. in steigendem Maße, so wird er von einer bestimmten Temperatur an selbstleuchtend, d. h. er sendet Licht aus und gerät nacheinander in Rot-, Gelb- und Weißglut, d. h. er sendet rotes, gelbes und zuletzt weißes Licht aus. Der genetische Zusammenhang zwischen Wärme und Licht ist demnach klar: durch Wärme wird Licht hervorgebracht. Licht ist sichtbare Wärme. Da es durch Steigerung der Wärme entsteht, muß es tatsächlich eine mit der Wärme im Wesen nahe verwandte physikalische Erscheinung sein. Licht ist wie die Wärme eine von einem Körper ausgehende Wirkung, die objektiv sein kann, indem sie auf einen anderen nicht leuchtenden Körper (durch Strahlung) übertragen und dieser dadurch beleuchtet wird, oder subjektiv dadurch, daß sie durch Reizung der Sehnerven als Licht empfunden wird. Die Übertragung des Lichtes von einem selbstleuchtenden Stoff auf einen nichtleuchtenden oder das Auge ist eine Fernwirkung, die mit der ungeheuren Geschwindigkeit von ca. 3000000 Kilometern in der Sekunde durch den Raum erfolgt.

Das Wesen des Lichtes faßt man heutzutage als einen von dem leuchtenden Körper ausgehenden Bewegungszustand des ihn umgebenden elastischen Weltäthers auf, der sich von dem durch den Schall, die Wärme und Elektrizität hervorgerufenen in erster Linie durch die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Fortpflanzung durch den Raum unterscheidet (Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles = 333 m in der Sekunde), in zweiter durch die Art des Mediums, das sie vermittelt. Zur Fortpflanzung des Schalles ist bekanntlich Luft nötig. Das Licht pflanzt sich dagegen auch im luftleeren Raume fort. (Vgl. das Mondlicht und das der Planeten.)

Dagegen ist die Art der Erregung der Medien zur Fortpflanzung bei Schall, Wärme und Licht im Wesen die gleiche; sie besteht nach der Undulationstheorie von Huyghens in Wellenbewegungen des betreffenden elastischen Mediums (Luft, Weltäther). Denkt man sich an Stelle eines Lichtstrahles ein gespanntes Seil,

dessen an einem leuchtenden Punkt befestigtes Ende in transversale (zur Richtung des Seiles senkrechte) Wellenbewegungen versetzt wird, so hat man einen Vorgang, der dem auf einem Lichtstrahle stattfindenden ganz ähnlich ist. Das Licht schreitet also von einem leuchtenden Punkte aus durch den Äther übertragen in auf einer geraden Linie liegenden transversalen Wellenbewegungen fort. Die Lichtwellen sind ausgezeichnet durch eine sehr geringe Länge, die aber für die einzelnen Farben verschieden sind. Hiervon später.

Reflexion (Spiegelung; Zerstreuung oder diffuse Reflexion), Brechung und Absorption des Lichtes.

Gemäß ihrer Verwandtschaft mit den übrigen Wellen pflanzen sich die Lichtwellen nur in einem und demselben Medium in geradlinig bleibender Richtung fort. Wie die Meereswellen am Gestade sich brechen und die Richtung ändern, umkehrende Schallwellen das Echo erzeugen, so verhalten sich auch die Lichtwellen, wenn das betreffende Medium, auf das sie treffen, ihren Durchgang nicht ungehindert gestattet.

Gelangt daher ein Lichtstrahl aus einem Medium der Fortpflanzung an die Grenze eines anderen, so wird je nach dessen Natur die Fortpflanzung beschleunigt, verzögert oder verhindert, indem er gebrochen, d. h. aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt, zurückgeworfen (reflektiert) oder verschluckt (absorbiert) wird. Medien von größerer Dichte als Luft, wie Wasser, Glas, Metalle usw. verzögern stets die Fortbewegung der Lichtwellen. Die hierdurch hervorgerufenen Erscheinungen nennt man Brechung (Refraktion); wenn diese den Höhepunkt erreicht, Spiegelung (Reflexion), Zerstreuung (diffuse Reflexion) und endlich Verschluckung oder Vernichtung des Lichtes (Absorption).

Diese drei Erscheinungen treten beim Übertritt des Lichtes aus einem dünneren in ein dichteres Medium fast stets nebeneinander auf, gleichgültig, welcher Art es sonst ist; doch überwiegt je nach seiner Beschaffenheit stets die eine. Ein Spiegel, d. h. eine sehr glatte Fläche eines sehr dichten Stoffes wie die Metalle es sind, wirft das Licht der Hauptsache nach zurück (reflektiert es) und absorbiert es in sehr geringem Grade. Daher sind Spiegelbilder nur wenig dunkler als die gespiegelten Gegenstände. Dagegen läßt eine dicke Glastafel, eine tiefe Wasserschichte das Licht der Hauptsache nach durch, absorbiert es aber ebenfalls in geringerem oder größerem Grade. Diese letzteren Mittel reflektieren aber auch stets einen Teil des Lichtes und können sogar unter besonderen Umständen es total reflektieren. Überwiegt an der Grenze zweier Medien die Absorption des Lichtes, so entsteht Dunkelheit, der Eindruck des Schwarz.

Die Reflexion des Lichtes kann eine regelmäßige sein derart, daß alle auffallenden Strahlen in parallelen Richtungen zurückgeworfen werden. In diesem Falle nennt man sie Spiegelung. Diese erfolgt nur an glatten Flächen (Spiegeln). Alle unregelmäßigen (rauhen) Flächen reflektieren das Licht nach den verschiedensten

Richtungen hin, sie zerstreuen es. Durch diese Lichtzerstreuung sehen wir die uns umgebenden Gegenstände, und seien sie noch so klein, sowie die Richtung des Lichtstrahles (diffuse Reflexion). Ein durch ein Fenster in einen dunklen Raum einfallendes Bündel von Lichtstrahlen wird durch die diffuse Reflexion an den in der Luft schwebenden Staubteilchen gesehen. Wären diese nicht vorhanden, so würde man die Richtung der Lichtstrahlen nicht erkennen. Diese Erscheinung wird von Malern vielfach dargestellt. (Vergl. Farben trüber Medien.)

Tritt ein Lichtstrahl aus der Luft in Wasser, Glas etc. oder aus diesem in die Luft über, d. h. allgemein aus einem Medium in ein anderes, das ihn weder der Hauptsache nach reflektiert noch absorbiert, so erleidet die Geschwindigkeit der Lichtwellen dort eine Verzögerung, der Lichtstrahl wird gebrochen, d. h. aus seiner geradlinigen Richtung abgelenkt. Die neue Richtung bildet also mit der ursprünglichen einen Winkel, den Ablenkungswinkel, der für Strahlen ein und derselben Wellenlänge (einfarbige Strahlen) und für dasselbe Mittel konstant ist.

Stoffe, welche das Licht bei seinem Durchgange der Hauptsache nach brechen, heißen *durchsichtige Stoffe*; solche, welche es der Hauptsache nach reflektieren oder verschlucken, *undurchsichtige* bezw. *schwarze Stoffe*.

Das Verhältnis des Einfallswinkels eines Lichtstrahles zu seinem Brechungswinkel nennt man den *Brechungsindex* der betreffenden Substanz; das Gesetz, welches dem Brechungsvorgang zugrunde liegt, das *Lichtbrechungsgesetz*.

Infolge des Brechungsgesetzes erscheint z. B. ein halb in Wasser eingetauchter Gegenstand an der Berührungsstelle mit diesem gebrochen und wird ein am Boden eines Gefäßes befindlicher, bei einer bestimmten Stellung des Auges nicht sichtbarer Gegenstand nach dem Eingießen von Wasser von derselben Stelle aus sichtbar. Mit diesen Erscheinungen rechnet der Maler bei der Darstellung von zum Teil oder ganz in Wasser befindlichen Gegenständen. Infolge der auch hier eintretenden teilweisen Absorption des Lichtes erscheinen alle im Wasser befindlichen Gegenstände weniger brillant gefärbt als in der Luft. (Vergl. auch die Erscheinung des Oberflächenlichtes.)

Tritt ein Lichtstrahl aus einem dichteren durchsichtigen Medium wie Wasser, Glas usw. in die Luft aus, so wird bei einem bestimmten Einfallswinkel (für Luft $= 48^{0}\ 5'$) sein Austritt verhindert; er wird im ersten Medium fast vollständig zurückgehalten. Man nennt diese Erscheinung *totale Reflexion*. Es werden hierbei also Wasser, Glas etc. vorübergehend zu spiegelnden, also undurchsichtigen Medien. Diese Erscheinungen beobachtet man bei einem bestimmten Stande der Sonne an stehenden Gewässern, Fensterscheiben, Glasgefäßen usw.

2. Entstehung des farbigen Lichtes.

Für den Künstler ist das weiße Licht sozusagen die höchste Lichteinheit, weil es das intensivste Licht ist, das es gibt. Alle

übrigen farbigen Lichtarten tragen diesem gegenüber das Gepräge relativer Dunkelheit. Daher ist der Künstler geneigt, ersteres als Einheit, letztere als zusammengesetzte Lichtarten zu betrachten. Vom physiologischen Standpunkte aus erscheint diese subjektive Auffassung plausibel und in der praktischen Anwendung durch den Künstler ist sie auch relativ richtig[1]). Goethe vertritt bekanntlich in seiner Farbenlehre diesen Standpunkt des Künstlers und verteidigt ihn in energischer Weise gegenüber der wissenschaftlich objektiven Auffassung, die Newton auf Grundlage des Experimentes von dem Wesen des weissen Lichtes erlangte.

Es bietet sich an dieser Stelle Gelegenheit, auf die Unterschiede hinzuweisen, welche heutzutage noch und vielleicht auch in Zukunft zwischen künstlerischer und naturwissenschaftlicher Beobachtungsweise bestehen. Wie L. Grätz in seinem Werke „Das Licht und die Farben“ treffend ausführt, umfaßt der Künstler mit einem Blicke das Ganze, sieht die einzelne Teile des Ganzen halb instinktiv im ganzen und stellt sie so dar. Im Gegensatze hierzu sucht der Naturforscher aus dem Ganzen die einzelnen Teile, die es enthält, um aus ihnen das Ganze zusammenzustellen. „So sind für den Naturforscher die Farben das Erste, die Bausteine, aus denen er das weiße Licht zusammensetzt. Für den Künstler ist das weiße Licht das Erste, das Ganze.“ Es ist interessant zu erkennen, daß Goethe so sehr Künstler war, um hier der Denkweise des Naturforschers nicht folgen zu können, oder zu wollen. Doch zwingt den Naturforscher die Methodik seines Arbeitens durch das Experiment die Art seiner Schlußfolgerungen auf, ob er künstlerisch geartet ist oder nicht. Es ist daher das Verdienst seiner bessern Erkenntnis mehr in der Erziehung als in der Anlage begründet. Hieraus geht hervor, daß ähnliche Resultate auch beim Künstler zu erzielen sein werden, sobald die künftige Erziehungsmethode mehr als bisher auf naturwissenschaftliche Basis gestellt wird.

Allenthalben erblickt man im Tageslichte an farblosen Gläsern, Linsen, am Opal, der Perlmutter, dem Flußspat usw., dann an den Seifenblasen, im Regenbogen und an den farbigen Erscheinungen der Atmosphäre Farben, die nicht stofflicher Natur sind, also nicht durch Überziehen des betreffenden Stoffes mit Farben hervorgebracht sind. Sie können also nur durch das weiße Sonnenlicht unter Mitwirkung der betreffenden farblosen, durchsichtigen Stoffe hervorgebracht sein. Am brillantesten beobachtet man diese farbigen Erscheinungen beim Durchgange des weißen Lichtes durch dicke farblose und stark lichtbrechende Glasstücke, deren Begrenzungsflächen nicht einander parallel sind, also durch Linsen; besser noch durch sogen. Prismen, d. h. Gläser, die zwei gegeneinander geneigte ebene Flächen besitzen. Ein durch ein solches Prisma hindurchgehender einzelner Strahl weißen Lichtes wird nach dem Brechungsgesetz zweimal gebrochen, ehe er auf der anderen Seite austritt: Einmal

---

1) Vgl. Alfred Peltzer: Die ästhetische Bedeutung von Goethes Farbenlehre. Heidelberg 1903.

an der Grenze von Luft zu Glas, das zweite Mal an jener von Glas zu Luft. Man kann also erwarten, daß er unter starker Ablenkung von seiner Eintrittsrichtung aus dem Prisma austritt. Eine weitere Veränderung ist zunächst nicht vorauszusehen. Tatsächlich tritt diese Erscheinung auch auf: die Richtung des austretenden Lichtes ist stark verändert. An Stelle eines einzelnen weissen Lichtstrahles erblickt man jedoch auf einem Wandschirme, auf dem man das Licht auffängt, ein breites farbiges Band, dessen Farben mit Rot beginnen und über Gelb, Grün und Blau mit Violett enden. Aus dem einzelnen Strahl weißen Lichtes ist also ein Bündel farbiger Strahlen entstanden: das prismatische Farbenspektrum.

Für sein Zustandekommen gibt es nur zwei Möglichkeiten: 1. Das weiße Licht ist eine zusammengesetzte Lichtart, d. h. ein Gemenge aller farbigen Strahlen, die das Spektrum zeigt und das Prisma besitzt die Eigenschaft, dieses Gemisch in seine einzelnen Bestandteile zu zerlegen oder 2. das weiße Licht ist eine einfache Lichtart und das Prisma hat die Eigenschaft, es so verschiedenartig zu färben, wie man im Spektrum wahrnimmt. Die erste Anschauung ist die von Newton, die zweite jene von Goethe. Es ist zu ermitteln, welche von beiden die richtige ist.

Wir haben gesehen, daß der Brechungsindex für ein und dieselbe durchsichtige Substanz (hier Glas) stets der gleiche ist, d. h. ein Lichtstrahl wird durch Glas stets nach einer bestimmten Richtung, also unter ein und demselben Winkel mit der Einfallslichtung abgelenkt. Wenn nun aber, wie es tatsächlich der Fall ist, ein weißer Lichtstrahl durch ein Prisma fallend nicht als einfacher Strahl, sondern als Strahlenbündel austritt, so muß er durch ein und dasselbe Medium Glas in verschiedener Stärke gebrochen worden sein. Betrachtet man die Aufeinanderfolge der einzelnen farbigen Strahlen des Spektrums in bezug auf die Richtung des ursprünglichen weißen Strahles aus dem sie entstanden, so findet man tatsächlich, daß die Richtungen ihrer Ablenkungen verschieden sind und zwar ist die Ablenkung der roten am schwächsten, die der violetten am stärksten. Ein und dasselbe Glas bricht also die verschiedenen farbigen Strahlen in verschiedener Stärke oder anders ausgedrückt: es bricht nur Strahlen gleicher Farbe unter dem gleichen Winkel. Bedenkt man, daß all diese farbigen Strahlen durch das weiße Licht unter Zuhilfenahme des Prismas entstanden sind, so kommt man ohne Zwang zu der Annahme, daß dieses Licht alle farbigen Strahlen schon enthält, also eine zusammengesetzte Lichtart ist und daß durch das Prisma seine Zerlegung (Zerstreuung, Dispersion) in die einzelnen farbigen Strahlen des Spektrums erfolgte.

Der Beweis der Richtigkeit der Ansichten Newtons über die Entstehung des Spektrums und die Natur des weißen Lichtes ist erbracht. 1. Wenn ein einfarbiger Lichtstrahl sich durch das Prisma nicht in ein mehrfarbiges Bandspektrum zerlegen läßt und 2. wenn die farbigen Strahlen des Spektrums zu einem einzigen weißen Lichtstrahl vereinigt werden können. Das Experiment ergibt folgendes:

Blendet man die farbigen Strahlen des Spektrums bis auf einen einzelnen z. B. roten ab und läßt diesen durch ein zerstreuendes Prisma fallen, so findet nur eine Ablenkung dieses Strahles nach einer einzigen Richtung statt. Er verändert also seine Farbe nicht; es entsteht kein Bandspektrum. Läßt man ferner das farbige Strahlenbündel des durch das Prisma gegangenen weißen Lichtes durch eine sogen. Sammellinse fallen, so wird das Bündel wieder zu einem einzigen Strahl vereinigt, der weiße Farbe hat.

Das weiße Sonnenlicht und die übrigen künstlichen weißen Lichtarten sind also tatsächlich zusammengesetzt aus einzelnen einfarbigen Strahlen. Es liegt in der Beschaffenheit des Auges, daß wir dies erst erkennen, wenn seine einzelnen farbigen Strahlen auseinander gerückt sind. Daß das Auge verschiedene tatsächlich vorhandene Farben nicht immer erkennt, wird an der bekannten rotierenden Scheibe nachgewiesen, welche die einzelnen Farben des Spektrums in Sektoren aufgeklebt enthält. Bei genügend starker Drehung erhält man den Eindruck eines graustichigen Weiß. Der graue Ton rührt daher, daß hier nicht die Spektralfarben, sondern Körperfarben angewendet sind, welche das Licht teilweise absorbieren, so daß reines Weiß nicht entstehen kann, sondern stets mit Dunkelheit gemischt bleibt.

Die Richtigkeit der Newtonschen Theorie von der Beschaffenheit des weißen Lichtes läßt sich also auf experimentellem Wege exakt beweisen. Die Goethesche Farbenlehre kann weder die einfache Brechbarkeit farbiger Strahlen, noch die Entstehung weißen Lichtes aus dem farbigen Strahlenbündel der Spektralfarben erklären. Die verschiedenen farbigen Lichtarten unterscheiden sich voneinander durch die Größe der Wellenlänge und die Zahl der Schwingungen die sie im Äther hervorrufen. Lichtstrahlen mit der kleinsten Wellenlänge und der größten Schwingungszahl sind die violetten; solche mit größter Wellenlänge und kleinster Schwingungszahl die roten, die übrigen liegen in der Mitte zwischen beiden. Diese Verschiedenheiten kommen bei der doppelten Brechung im Prisma in der Weise zur Geltung, daß die ersteren stärker aus ihrer Bahn abgelenkt werden als die letzteren, d. h. stärker gebrochen werden, als die ersteren. Hierdurch tritt das weiße Licht als zusammengesetzte Lichtart zutage.

Das Sonnenlicht kann nicht nur durch Glasprisma chromatisch zerlegt werden, sondern auch durch Beugung und Interferenz (Farben dünner Blättchen). Die betr. Erscheinungen bieten für den Maler nichts wesentlich neues und sollen daher hier übergangen werden.

Komplementäre Farben. (Ergänzungsfarben.)

Wie wir gesehen haben, ergeben sämtliche farbigen Strahlen des Spektrums durch eine Linse zusammengefaßt weißes Licht. Es ergibt sich jedoch bei näherer Betrachtung, daß nicht alle farbigen Strahlen die im Sonnenspektrum vorkommen nötig sind, um diesen Effekt zu erzielen, sondern, daß stets zwei bestimmte Strahlen farbigen Lichtes sich zusammen zu weiß ergänzen; nämlich rote und grüne;

gelbe und blaue; violette und orangegelbe. Solche Strahlen oder Lichtarten nennt man sich ergänzende oder komplementäre Lichtarten. Die Lehre von diesen Farbenpaaren und jenen, welche sich zusammen nicht zu weiß ergänzen ist die Ästhetik der Farbenlehre für Maler. Die Zusammenstellung komplementärer Farben nebeneinander verschafft dem Auge einen wohltuenden Eindruck, diejenige nicht zusammenpassender einen unangenehmen. Näheres über diesen Gegenstand s. in Brücke, Physiologie der Farben § 23; Die schlechten Kombinationen.

3. Entstehung der Farben der farbigen Stoffe.

Die Bedeutung der Newtonschen Theorie für die Naturwissenschaft und Technik liegt nicht allein in der durch sie vermittelten Erkenntnis der Natur des farbigen und weißen Lichtes, sondern darin, daß sie wie jede große naturwissenschaftliche Wahrheit eine Summe von Einzelerscheinungen auf eine einzelne Ursache zurückführt, auf ein Urphänomen und dadurch den Überblick über die Einzelheiten erleichtert. Wie für alle irdischen Dinge die Sonne die Wärme- und Lebensquelle ist, so ist sie auch die gemeinschaftliche Lichtquelle und es muß seit der Entdeckung Newtons ihr Licht auch als Urquell aller Farben auf der Erde betrachtet werden. Die Tatsache, daß das Sonnenlicht alle farbigen Strahlen enthält und in diese zerlegt werden kann, muß also im Zusammenhange mit dem Auftreten farbiger Erscheinungen auf der Erde stehen. Zur Erkenntnis dieses Zusammenhanges ist festzuhalten, daß farbiges Licht und Farbkörper zwar miteinander in Beziehungen stehen, aber verschieden voneinander sind.

Absorption der farbigen Strahlen des Sonnenlichtes durch gefärbte Stoffe.

Läßt man die farbigen Strahlen des Sonnenspektrums durch eine rote Glasplatte hindurchgehen, so erhält man auf einem weißen Wandschirme nicht das unveränderte Spektrum mit seiner Aufeinanderfolge von rot, orange, gelbgrünblau und violett, sondern es ist in seinem grünen Teile vollständig verdunkelt. Nur der rote, benachbarte orangefarbige und gelbe Teil ist sichtbar. Diese Wirkung wird offenbar durch die rote Glasplatte hervorgebracht, d. h. durch den auf ihr befindlichen Farbstoff. Hält man eine grüne Glasplatte in den Weg der zerlegten Strahlen der Sonne, so erhält man ein Spektrum in dem der rote Teil ausgelöscht ist und der grüne unverändert geblieben ist. Die rote Glasplatte hat also die grünen, die grüne die roten Lichtstrahlen verschluckt, vernichtet oder absorbiert. Derartige durch farbige Gläser erhaltenen Spektren nennt man Absorptionsspektren.

Man versteht also im allgemeinen unter irdischen farbigen Stoffen solche, welche die farbigen Strahlen des Sonnenlichtes teilweise absorbieren und die nicht absorbierten hindurchgehen lassen oder reflektieren.

Die ersteren nennt man durchsichtig, die letzteren undurchsichtig. Alle stofflichen Farben auf der Erde haben also keine Farbigkeit durch sich selbst, sondern besitzen diejenige Farbe des Sonnenlichtes, die sie nicht absorbieren. Da wie eingangs erwähnt, alle Stoffe das Licht in größerem oder geringerem Grade nicht nur absorbieren, sondern auch reflektieren bezw. brechen, so muß man annehmen, daß der Absorption des farbigen Sonnenlichtes durch die Farbstoffe die Brechung des weißen Lichtes vorausgeht, ähnlich wie beim Glasprisma. Außerdem besteht auch für die Farbstoffe die Tatsache, daß sie neben der Absorption von Bestandteilen des weißen Lichtes der Reflektierung desselben im unzerlegten Zustande fähig sind. Daher zeigen viele Farbstoffe sogen. weißes Oberflächenlicht. (Näheres s. unter Deckfarben, Ziff. 6 in diesem Kapitel.)

4. Mischung von Farbstoffen durch Subtraktion; Entstehung grüner Mischfarben.

Zwei komplementäre Farbstoffe zeigen in Mischung miteinander eine Eigenschaft, die mit dem analogen Verhalten der komplementären farbigen Lichtarten anscheinend nicht übereinstimmt. Letztere geben, wie erwähnt, in Mischung weiß. Erstere zeigen von Weiß verschiedene Mischfarben. So ergibt die Mischung von Chromgelb und Pariserblau die Chromgrüne. Diese scheinbare Mischfarbe kommt folgendermaßen zustande: denkt man sich eine gelbe und eine blaue Glasplatte aufeinandergelegt, so läßt jede von ihnen diejenigen farbigen Strahlen des Tageslichtes hindurch, die sie nicht absorbiert. Die gelbe Platte läßt also rote, gelbe und grüne Strahlen hindurch. Von diesen werden aber die beiden ersten durch die blaue Platte durch Komplementärfarbenwirkung zurückgehalten. Diese läßt daher die grünen Strahlen ebenfalls hindurch. Man sieht also durch beide Platten hindurch nicht mehr ihre eigenen Farben, sondern nur den übrig gebliebenen grünen Rest des Sonnenspektrums, also in Wirklichkeit keine Mischfarbe, sondern eine Spektralfarbe, die nach Abzug (Subtraktion) der übrigen durch das Plattenpaar verblieb. Solche Farben nennt man durch Subtraktion entstandene im Gegensatze zu dem durch Addition von Komplementärfarben erhaltenen Weiß.

Wie die gelbe und blaue Glasplatte verhalten sich alle gelben und blauen Körperfarbstoffe nur mit dem Unterschiede, daß der erwähnte Vorgang der Substraktion wegen ihrer relativen Undurchsichtigkeit in geringer Schichttiefe stattfindet.

Durchsichtige und undurchsichtige Farbstoffe.

Ein gelb gefärbtes Papier erscheint heller als eine Glasplatte von gleichem Farbtone. Die Ursache hiervon ist, daß das weiße Licht letztere ganz durchdringt, dort durch Absorption zerlegt wird, dann umkehrend die Glasplatte ein zweites Mal durchläuft und so als gelbes Licht aus relativ tiefer Schichte reflektiert an das Auge gelangt. Es muß daher relativ sattfarbig sein. Alle halb oder wie man sagt undurchsichtigen Farbstoffe reflektieren das Licht nahe ihrer

Oberfläche; es dringt nicht in große Tiefe ein. Sie erscheinen daher heller gefärbt als die durchsichtigen. (Näheres hierüber unter: Deck- und Lasurfarben, Ziff. 6 und 7 in diesem Kapitel.)

Die Anwendung der Farbenmischung durch Subtraktion in der impressionistischen Malerei: Pointillieren.

Wird ein gelber und ein blauer Malerfarbstoff miteinander gemischt, so entsteht für das Auge der Eindruck des Grün. In Wirklichkeit befinden sich die gelben und blauen Farbstoffkörnchen unverändert neben- und wohl auch übereinander. Sind letztere klein genug, also so durchsichtig wie die erwähnten gefärbten Glasplatten, so ist der Vorgang fast genau wie der dort erwähnte, nämlich Subtraktion. Die nebeneinander liegenden gelben und blauen Farbpartikelchen reflektieren gelbe und blaue Strahlen, die infolge der unregelmäßigen Oberfläche der Körnchen und ihrer meist nicht parallelen Lage sich kreuzen und daher durch Addition mischen werden, so daß ein graues Weiß entsteht. Außerdem können aber zwei nebeneinander liegende gelbe und blaue Farbstoffpartikelchen sobald man sie aus größerer Entfernung betrachtet die Mischfarbe durch Subtraktion ergeben, da dann das Auge ihre Entfernung voneinander nicht mehr wahrnimmt und sie als übereinanderliegend betrachtet. Es entsteht also je nach der Entfernung in der man sich befindet der Eindruck des Hellgrau oder Grün bezw. an der Grenze, wo das Auge beide Lichtempfindungen zusammen empfängt ein eigentümliches Flimmern und Wechseln der Töne. Diese Erscheinung wird in der Pointillistik absichtlich dadurch hervorgebracht, daß die Farben nicht miteinander gemischt, sondern unverbunden in Tüpfeln und Flecken nebeneinander gesetzt werden. Es soll hierdurch zunächst im Landschaftsbilde das Flimmern wiedergegeben werden, wie es in manchen Naturstimmungen vorkommt. Diese Technik ist seit dem Vorgange des Franzosen Seurat und des Italieners Segantini auch in Deutschland stark in Aufnahme gekommen. Ihre Vertreter nennt man Neo-Impressionisten. Die Betrachtung derartiger Bilder (das Zusammenschauen) ist von einem bestimmten Standpunkt des Beschauers aus gedacht. Er fällt meist nicht mit dem perspektivischen Augpunkte zusammen. Dieser Umstand führt dazu, daß solche Bilder leicht zu optischen Bravourstücken und Spielereien werden, da sie nicht naturwahr wirken. Es kommt in der Tat in der Natur ein derartiges Nebeneinandersetzen unverbundener Farben zum Zwecke der optischen Mischung durch den Beschauer niemals vor, da es keinen Beobachtungsstandpunkt gibt, von dem aus hier die Mischfarben unverbunden erscheinen. Diese Darstellungsweise wirkt also tatsächlich naturunwahr. Sie bildet einen Versuch, die optische Erscheinung des Farbenflimmers in der Atmosphäre darzustellen, der sich auf ungenügende Beobachtung stützt. Die neoimpressionistische Manier bildet den absoluten Gegensatz zu der überwiegend zeichnerischen mittelalterlichen Bilddarstellung und jener des Anfanges des 19. Jahrhunderts. Das Bild löst sich hier in eine Summe farbiger Flecken auf, die durch den Beschauer zu einem

harmonischeu Gesamteindruck und einer Handlung verbunden werden sollen. Über die künstlerische Verurteilung des Neo-Impressionismus vgl. Henry Thode: Böcklin und Thoma. — Die Gefahr, welche die neo-impressionistische Technik durch die unsachgemäße Verwendung des Farbenmateriales für den Bestand der Bilder bildet, wird im 35. Kap. berührt.

Farbwerte der natürlichen und künstlichen Farbstoffe.

Die einzelnen Farben des Sonnenspektrums sind die brillantesten, sattesten und reinsten Farbtöne, die man kennt. Die Ursache davon ist, daß sie keinerlei stoffliche Natur besitzen, sondern nur Lichterscheinungen sind. Alle stofflichen Farben sind dagegen in erster Linie Mischfarben aus benachbarten Spektraltönen. Kein roter, blauer Farbstoff entsendet nur rein rote, blaue Strahlen, sondern neben diesen noch verwandte. Daher ist jedes Rot entweder gelb- oder blaustichig, jedes Blau rot- oder grünstichig usw. Außerdem reflektieren alle Farbsoffe weißes also unzerteiltes Sonnenlicht, selbst die schwarzen und erscheinen dadurch aufgehellt, getrübt, bis graustichig (Oberflächenlicht). Hierzu kommt das Grau, das durch Addition entsteht und die aufhellende Wirkung der ev. vorhandenen Substrate. Ferner kann die absolute Durchsichtigkeit und Tiefe der Spektralfarben naturgemäß bei Körperfarben nicht erreicht werden. Den Deckfarben fehlt sie durchaus; den Lasurfarben teilweise. Es ist ersichtlich, daß die Teerfarbstoffe ohne Substrate den Spektralfarben in bezug auf Brillanz und Lasurfähigkeit am nächsten stehen, weil bei ihnen die Durchsichtigkeit am größten und die Reflexion von weißem oder abgetöntem Licht gering ist.

Die Frage, ob die reinsten und brillantesten Farben im künstlerischen Sinne die schönsten sind oder nicht wird für eine Frage des künstlerischen Geschmackes gehalten. Tatsächlich ist die Verwendung eines brillanten schreienden Farbstoffes immer da zu vermeiden, wo durch sie eine farbige Dissonanz entstehen würde — und außerdem ist unser Auge und Geschmack durch die Farben in der Natur, die ja zumeist Körperfarben sind, derart beeinflußt, daß man nur gebrochene Töne da anwendet, wo sie in der Natur vorkommen d. h. bei Körperfarben. Dagegen empfindet man die Brillanz der farbigen Lufterscheinungen nicht störend, da diese in ihrer Natur begründet ist. Bei Zusammenstellung einzelner Farben im Bilde wird von dem Grundsatze ausgegangen, schreiende Farben und unpassende Kombinationen möglichst zu vermeiden und das Gesetz der Komplementärfarbenwirkung möglichst zur Geltung zu bringen. Im allgemeinen gilt der Grundsatz die Farben eines Bildes mit einem gewählten Hauptton zusammenzustimmen, Nach dieser Richtung hin hat die Kunstmalerei im Laufe der Zeit bedeutende Fortschritte gemacht. Die Rücksichten auf die Beherrschung der Farbe ließen sogar in letzterer Zeit die Rücksichten auf Komposition und Zeichnung in den Hintergrund treten.

In der dekorativen Kunst wird mehr mit unverbundenen und reintönigen Farben operiert als in der Kunstmalerei, weil hier nicht

die getreue Wiedergabe der Natur, sondern die Darstellung der Farbenharmonien Hauptzweck ist.

5. Vom Oberflächenlicht der Farbstoffe und den Schwarzpigmenten.

Wie schon kurz angedeutet entsenden alle Flächen, auf welchen sich Farbstoffe befinden, zweierlei Licht: 1. das farbige oder Tiefenlicht und 2. weißes Oberflächenlicht. Die Summe dieser beiden Lichtarten bedingt den Ton der betr. Farbe. Das letztere wird diffus zurückgeworfen, wenn die Oberfläche rauh ist, spiegelnd, wenn sie sehr glatt ist. (Gefirniste Bilder geben Glanzlicht ab.) Durch das Oberflächenlicht erhält der Farbstoff eine Modifikation ins Hellweißliche und erfährt eine Abnahme in der Tiefe und Brillanz des Tones. Die relative Menge des von einem Farbstoff reflektierten weißen Oberflächenlichtes ist um so größer, je weniger er das Eindringen des Lichtes in die Tiefe gestattet, je mehr er ähnlich der Metallen oder den Schwarzpigmenten wirkt, d. h. je undurchsichtigen er ist, oder je mehr er es absorbiert. (Näheres hierüber unter: Deckfarben, Ziff. 6 in diesem Kapitel.)

In charakteristischer Weise erkennt man das spiegelnde Oberflächenlicht an Bleistiftzeichnungen, wo die schuppenförmigen Blättchen des Graphits als Spiegel wirken, während das zerstreute weiße Oberflächenlicht an den pulvrigen Schwarzpigmenten beobachtet werden kann, die trotz der starken Absorption der gesamten auf sie fallenden Lichtstrahlen und ihrer Verwandlung in Wärme einen beträchtlichen Teil des Sonnenlichtes unzerlegt und diffus reflektieren. Daher ist keine schwarze Farbe absolut schwarz, sondern aufgehellt graustichig. Meist ist die Absorption nicht vollständig, so daß bräunliche oder rötliche Tinten entstehen. Um solche Schwarzpigmente dunkler zu machen übergeht man sie seit alter Zeit in der Textilfärberei mit der dem reflektierten farbigen Tone komplementären Farbe. In der Malerei erzielt man den gleichen Effekt durch Lasieren. Noch radikaler gingen schon mittelalterliche Künstler wie die van Eyck vor, indem sie Schwarz überhaupt nicht anwendeten, sondern es aus Asphalt, Ultramarin und Krapplack zusammenstellten.

Farbstoffe mit farbigem Oberflächenlicht.

Einige Malerfarbstoffe haben die Eigenschaft ähnlich wie die farbigen Metalle nicht weißes, sondern gefärbtes Licht zu reflektieren. So der Indigo und das Pariserblau, Fuchsin usw., welche oberflächlich kupferfarbig erscheinen sobald sie in dicker Schicht vorhanden, also undurchsichtig sind und glatte Oberfläche besitzen. Sie sind also Spiegelfarben, wie jene der genannten Metalle und verschwinden wie diese in der Durchsicht in dünner Schichte und machen der Körperfarbe Platz ähnlich wie feinste Goldfolie grünes Licht hindurchläßt, also relativ durchsichtig ist. Diese Erscheinungen sind nicht mit jener der Fluoreszenz zu verwechseln, die bei mineralischen Körperfarben nicht auftritt, aber bei einigen Teerfarbstoffen, wie

Fluoreszein, Eosin, Äskulin, Purpurin, Chlorophyll usw., aber auch bei anderen Stoffen wie Petroleum, beim Uranglas vorkommt und beim Flußspath (Fluorit) zumeist beobachtet wurde. Fluoreszenz bei farblosen durchsichtigen Stoffen äußert sich dadurch, daß sie bei auffallendem Lichte eine Farbe zeigen; bei durchfallendem nicht. Farbige fluoreszierende Stoffe haben im auffallenden Lichte eine andere Farbe als im durchfallenden. Beide Farben sind fast immer komplementär. Die Fluoreszenzfarben sind nicht Absorptionsspektra des sichtbaren Teiles des Sonnenspektrums, sondern des unsichtbaren, des ultravioletten und ultraroten. In der Tafelmalerei macht man von der Wirkung dieser Farben keinen Gebrauch. Dagegen verwendet man hier einen Farbstoff, dessen färbendes Prinzip ein fluoreszierendes ist, nämlich den rosa Wurzelkrapp, welcher hauptsächlich aus Purpurin hergestellt ist. Man erkennt seine rotgelbe Fluoreszenz, wenn man ihn in Alaun auflöst. Nun ist es allgemein bekannte Tatsache, daß alle fluoreszierenden organischen Farbstoffe ausnahmslos sehr lichtunecht sind, wie Fluoreszein, die Eosine, Rhodamine usw. Das Purpurin des rosa Wurzelkrappes teilt mit ihnen auch die Eigenschaft im Lichte relativ rasch auszubleichen, während die Lacke des nicht fluoreszierenden Alizarins die beständigsten organischen Farbstoffe sind die man z. Z. kennt. (Näheres hierüber unter Krapplack 11. Kap. Ziff. 2).

6. Über Deckfarben[1]).

Man teilt bekanntlich die Farbstoffe für das Anstreichgewerbe und die Kunstmalerei bezüglich ihrer optischen Wirkung auf die Unterlage (Grundierung, Untermalung) in zwei Hauptklassen ein, je nachdem sie mit einem Bindemittel als Farben aufgetragen diese verdecken bezw. hindurchscheinen lassen. Farben, die den Untergrund schon bei verhältnismäßig dünnem Auftrage vollständig verdecken, nennt man Deckfarben, solche, die ihn auch durch dicke Schichten hindurch noch erkennen lassen, Lasurfarben. Zwischen beiden stehen die halbdeckenden Farben,

Die hier in Frage kommenden Eigenschaften der Farbstoffe sind zunächst und hauptsächlich Wirkungen ihrer stofflichen (physikalischen) Beschaffenheit auf das Licht und erst in zweiter solche der Form, in die sie gebracht sind (Pulver). Bei Betrachtung der Ursachen des Deckvermögens[2]) der gepulverten Farbstoffe bezw. der angeriebenen Farben hat man von folgenden teilweise schon erwähnten allgemeinen Tatsachen auszugehen:

1. Es gibt weder absolut durchsichtige, noch absolut undurchsichtige Stoffe. Durchsichtige Substanzen absorbieren in dicken Schichten viel Licht wie z. B. tiefe Gewässer. Andererseits sind die Metalle in sehr dünnen Schichten (Folien) durchscheinend. 2. Es

[1]) Vgl. A. Eibner: „Über Deckfarben und Bestimmung der Deckfähigkeit": Südd. Malerzeitung 1908 Nr. 18.

[2]) Es empfiehlt sich nicht von „Deckkraft" zu sprechen, da diese Erscheinung nicht von einer Kraft im Sinne der Mechanik abhängig ist. Bezeichnungen wie Deckfähigkeit oder Deckvermögen sind richtiger.

bestehen sehr beträchtliche Unterschiede in der Durchsichtigkeit ein und desselben Stoffes, je nachdem er im ganzen Stück oder im Pulver betrachtet wird: Das Pulver des durchsichtigen Fensterglases ist undurchsichtig. 3. Die Ursachen des Deckvermögens sind bei weißen und hellen bunten Farben der Hauptsache nach andere als bei dunklen und schwarzen. 4. Farbstoffpulver haben größere Deckfähigkeit als die aus ihnen hergestellten in Öl abgeriebenen Farben, d. h. die Bindemittel verringern im allgemeinen und bis zu einem gewissen Betrage die Deckfähigkeit der Farbpulver. Die Größe dieser Verminderung ist abhängig von dem Lichtbrechungsvermögen des Bindemittels und seiner Menge.

A. Durchsichtige und undurchsichtige Stoffe.

Die flüssigen und festen Stoffe lassen sich in bezug auf die Erscheinungen, die beim Auffallen des weißen ungeteilten Tageslichtes auf ihre Oberfläche auftreten, in drei Hauptgruppen bringen: 1. In solche, welche seinen Durchgang durch dickere Schichten wenig hindern. 2. In solche, welche ihn nur bis zu einer bestimmten Tiefe gestatten und das Licht von dort aus größtenteils und ungeteilt zurückwerfen (reflektieren). 3. In solche, welche es fast vollständig zurückhalten, verschlucken oder absorbieren. Die ersteren nennt man farblose, durchsichtige, die zweiten weiße, halbdurchsichtige und undurchsichtige; die letzten dunkle bis schwarze Stoffe.

Wird in Stoffen der beiden ersten Gruppen das weiße Licht durch Zerstreuung (chromatische Dispersion) in einzelne farbige Strahlen zerlegt und werden einige davon absorbiert, andere reflektiert, so entstehen die bunten Farbstoffe, welche durchsichtig oder deckend sind, je nachdem die Reflexion des farbigen Lichtes aus der Tiefe der Schichte oder mehr nahe der Oberfläche erfolgt.

Ein Farbstoff kann also deckend wirken: a) durch Reflexion, b) durch Absorption des Lichtes, c) durch beide Vorgänge zusammen. Überwiegt die Reflexion, so entstehen die weißen bis hellen bunten Deckfarben; überwiegt die Absorption, so entstehen die dunkleren bis schwarzen Deckfarben. Schwarz ist naturgemäß die deckendste aller Farben, da sie durch Vernichtung des Lichtes entsteht — dies trifft besonders auf Kienruß und Lampenschwarz zu, während alle Sorten von Beinschwarz, da sie mehr oder weniger Asche, also weiße nicht stark deckende Farbe enthalten, nicht so deckend sind als erstere.

Die Ursache der Deckwirkung der verschiedenen weißen und hellen bunten Deckfarben ist im wesentlichen eine ganz andere als bei Schwarz, und zwar eine Folge der Verschiedenheit ihrer Dichte, ihres spezifischen Gewichtes, wodurch sie dem Durchgange des Lichtes verschieden starken Widerstand entgegensetzen. Folgende Tabelle zeigt die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte einiger mineralischer Farbstoffe:

Farbstoff:	Spez. Gewicht:	Farbstoff:	Spez. Gewicht:
Gips	2,31 bis 2,97	Kaolin (Ton)	2,5
Ultramarin	2,43	Kreide	2,7

Farbstoff:	Spez. Gewicht:	Farbstoff:	Spez. Gewicht:
Grünerde	2,8	Schwerspat	4,3 bis 4,7
Kobaltblau	3,46	Zinkweiß	5,6
Kadmiumgelb hell	3,9	Neapelgelb	5,97
Kadmiumgelb orange	4,5	Bleiweiß	6,47 bis 6,6
		Zinnober	8,2
Chromoxydgrün deckend	4,62	Mennige	8,62 bis 9,19

Es ist hieraus ersichtlich, daß bei weißen und bunten mineralischen Farbstoffen die Deckfähigkeit im allgemeinen proportional dem spezifischen Gewichte steigt.

Die bunten organischen Farbstoffe haben insgesamt weit geringere spez. Gewichte als die leichtesten der mineralischen Farbstoffe der Tabelle und sind daher, wie bekannt, ausschließlich lasierend. Hierzu gehört schon das Pariserblau, dann u. a. Gummigutt, Karmin, Indigo, Sepia, Casseler Braun usw., die aus organischen Farbstoffen hergestellten Farblacke wie Karminlack, Krapplack und die echten Teerfarblacke ohne Substrat. Diese können daher im Anstrich, wo Deckfarben verlangt werden, nur dann Verwendung finden, wenn sie ein deckendes Substrat, wie Kreide, Ton, Spat, Bleiweiß, Mennige usw. erhalten haben.

Die Beziehung zwischen dem spez. Gewichte der Farbstoffe und ihrer Deckfähigkeit liegt darin, daß schwerere also dichtere Stoffe das Licht stärker brechen als weniger dichte und daher es als Pulver stärker reflektieren als diese, wie folgende Brechungsindices zeigen: Kreide = 1,57; Schwerspat = 1,64; Zinkweiß = 1,90; Bleiweiß = 2,00. Je stärker ein weißer oder bunter Farbstoff das Licht bricht, desto dichter ist er und desto weniger tief kann das Licht in ihn eindringen, wenn er eine bestimmte physikalische Beschaffenheit (derbe Struktur) besitzt, d. h. desto undurchsichtiger erscheint er. Hierbei ist zu bemerken, daß hohes spez. Gewicht nicht von vornherein und immer Undurchsichtigkeit im Gefolge haben muß. Der durchsichtige Kalkspat oder Doppelspat und die undurchsichtige Kreide sind chemisch ein und derselbe Stoff. Ebenso das durchsichtige Marienglas, der durchscheinende Alabaster uud der undurchsichtige Gipsstein. Ferner gibt es eine vollkommen durchsichtige Modifikation des Schwerspates und sogar ein durchsichtiges Mineral, dessen Zusammensetzung jener der Deckfarbe Bleiweiß sehr nahe kommt, den Cerussit. Es muß also zum hohen spez. Gewichte tatsächlich noch eine bestimmte Struktur des betr. Stoffes hinzukommen, um ihn zum Deckfarbstoff zu machen. Hiervon später.

Daß die Deckfähigkeit weißer und bunter Farbstoffe tatsächlich in erster Linie vom spez. Gewichte abhängt, geht u. a. aus folgenden Beispielen hervor. Das helle Kadmiumgelb deckt weniger gut als das orangefarbige. Ersteres hat das geringere spez. Gewicht. Das Chromoxydgrün deckend hat das spez. Gewicht 4,62; das Chromoxydgrün lasierend das spez. Gewicht 2,74. Die vielfach geäußerten gegenteiligen Ansichten sind teils darauf zurückzuführen, daß die

Ursachen der großen Deckfähigkeit des spezifisch äußerst leichten Lampenrußes usw. nicht richtig gedeutet wurden, teils liegen sie in speziellen Fällen von Unterschieden in der Deckfähigkeit verschiedener Sorten ein und desselben Farbstoffes in Pulverform, die weiter unten behandelt werden.

B. Verschiedenheiten im Grade der Durchsichtigkeit ein und desselben Stoffes.

Die Ursachen des Vorkommens von durchsichtigen und undurchsichtigen Modifikationen ein und desselben Stoffes mit relativ hoher Lichtbrechung sind folgende: Es sind nur Unterschiede in der Struktur, nicht stofflicher Art, welche bei ein und demselben Minerale einmal vollkommene Durchsichtigkeit, das andere Mal Durchscheinen oder Undurchsichtigkeit verursachen. Bei der durchsichtigen Modifikation des kohlensauren Kalkes, dem Doppelspat, erleidet das Licht durch die ganze Dicke des Stückes hindurch eine Ablenkung nach einer einzigen Hauptrichtung. Diese ist nicht so groß, daß der gebrochene Lichtstrahl nicht die ganze Dicke des Stückes durchdringen könnte. Ein Gleiches gilt für Marienglas, wasserklaren Baryt, Cerussit usw. also sind diese Stoffe durchsichtig trotz ihres wachsenden spez. Gewichtes und ihres großen Lichtbrechungsvermögens.

Anders verhalten sich Alabaster und Karraramarmor. Diese stellen Konglomerate außerordentlich kleiner, für sich betrachtet durchsichtiger Partikelchen in sehr unregelmäßiger Aneinanderlagerung dar. Das Licht wird beim Durchgange durch diese außerordentlich kleinen Teilchen außerordentlich oft und unregelmäßig gebrochen und so größtenteils reflektiert, d. h. ein solches Konglomerat erscheint halb- bis undurchsichtig. Es gelangt also von dem die Oberfläche solcher derber Mineralien treffenden Lichte nur ein geringer Teil in die Tiefe. Der weitaus größere wird unregelmäßig reflektiert. Daher z. B. das Glitzern und Durchscheinen des Karraramarmors. Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit bei einem und demselben hellfarbigen und kristallisierten Stoffe sind also neben dem spez. Gewichte Wirkungen der Größe, Gestalt und Lage seiner kleinsten Teilchen. Die Undurchsichtigkeit der nicht kristallinischen oder amorphen hellfarbigen Stoffe ist nur ein Spezialfall des obigen, wobei die kleinsten Teilchen infolge ihrer unregelmäßigen Gestalt und Kleinheit vollständig unregelmäßige Lichtbrechung und stärkste Lichtzerstreuung an der Oberfläche zeigen.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Marmor, Alabaster und anderen kleinkristallinischen Mineralien obwalten bei den pulverförmigen weißen und bunten Anstrichfarbstoffen, doch kommt hier noch ein weiteres die Deckwirkung verursachendes Moment in Betracht, von dem im folgenden die Rede sein wird.

C. Verhalten der pulverförmigen Farbstoffe gegen das Licht.

Die pulverförmigen weißen und bunten wahren Deckfarbstoffe verhalten sich im wesentlichen optisch ähnlich den kleinkristallischen

bis amorphen und daher durchscheinenden bis undurchsichtigen Modifikationen von kohlensaurem Kalk, Gips usw. mit dem Unterschiede, daß bei den kristallinischen Farbstoffen durch die Mahlung noch kleinere Körner mit weit unregelmäßigerer Oberfläche als dort erzielt werden und dadurch das Licht hier noch stärker und unregelmäßiger reflektiert (zerstreut) wird als von den kleinsten Partikelchen von Karraramarmor usw. Es gibt aber auch Farbstoffe, bei welchen das einzelne Korn noch undurchsichtiger ist als bei den eben erwähnten, weil es gar keine ebenen Begrenzungsflächen hat, d. h. amorph, nicht kristallinisch ist und daher das Licht am unregelmäßigsten zerstreut. Es sind also amorphe Farbpulver, wie das Bleiweiß stets deckender als kristallinische. Andererseits verliert z. B. das Zinkweiß an Deckkraft, wenn es an der Luft in Karbonat übergeht und so kristallinisch wird. Bei den Farbstoffpulvern kommt indes noch ein weiteres Moment, das die Deckwirkung mitbedingt, hinzu, das bei derben Mineralien im Stück fehlt. Die Farbstoffpulver stellen nämlich nicht ein einziges Medium dar, sondern sie sind Systeme zweier optischer Medien mit verschiedener Lichtbrechung, nämlich der Farbstoffkörner und von Luft.

An der Grenze zweier optischer Medien findet bekanntlich stets Lichtbrechung statt. Man bemerkt dies z. B., wenn man einen Stab ins Wasser taucht. Er erscheint unterhalb der Oberfläche geknickt. Auch diese Brechung ist um so stärker, je öfter sie sich wiederholt und um so größer, je größer die Unterschiede im Lichtbrechungsvermögen beider Medien sind. So hat die Luft das Brechungsvermögen (Brechungsindex) = 1; gewöhnliches Glas hat 1,53. Die Differenz beider beträgt 0,53 Brechungseinheiten. Flintglas hat den Brechungsindex 1,62 bis 1,79, Diamant 2,47. Die Differenzen der Brechungsvermögen dieser Stoffe gegen Luft sind also größer als beim optischen System Glas—Luft. Daher reflektieren Flintglas und Diamant das Licht stärker als gewöhnliches Glas, sie spiegeln. Wiederholt sich die Brechung zwischen zwei nicht gerade stark brechenden Medien wie etwa Luft und Glas sehr oft, so kann schon dadurch Spiegelung und Verminderung der Durchsichtigkeit eintreten. So erscheint eine einzelne Glasplatte durchsichtig; eine Stoß vieler Glasplatten spiegelnd und teilweise undurchsichtig, weil er ein optisches System von abwechselnden Glas- und Luftschichten ist.

Es ist aus diesem Beispiele ersichtlich, daß, sobald diese Brechung und Reflexion zwischen Luft und einem brechenden festen Stoff an den sehr verschieden gelagerten und sehr kleinen Oberflächen der Körner des Pulvers, also in sehr unregelmäßiger Weise und in sehr nahen Zwischenräumen stattfindet, unregelmäßige Spiegelung oder Lichtzerstreuung und dadurch relative Undurchsichtigkeit auftreten muß.

Beispiele hierfür sind das Undurchsichtigwerden des Fensterglases beim Pulvern, der Schnee, das geschlagene Eiklar, der Wasserschaum und die Ölmulsionen; sämtlich Systeme zweier optischer Medien von verschiedener Brechbarkeit, in welchen der eine Stoff in Körner- oder Tropfenform vorhanden ist. Es wird also ein gepul-

verter Farbstoff, gleichgültig ob Lasur- oder Deckfarbe, stets undurchsichtiger sein, als im Stück. Daß er im Pulver auch heller ist, als im Stück[1]) rührt von der durch die oft und unregelmäßig wiederholte Reflexion hervorgebrachten Ansammlung von weißem Licht an der Oberfläche der bunten Pulver her. Man nennt es Oberflächenlicht.

Die Deckwirkung irgend eines weißen oder bunten Farbstoffes setzt sich also zusammen 1. aus dem spezifischen Deckvermögen des betreffenden Farbstoffes als Stoff, das von seinem spezifischen Gewichte und dem damit im Zusammenhange stehenden Brechungsvermögen abhängig ist und 2. der durch die Lichtbrechung und Reflexion an den Luftzwischenräumen entstandenen besonderen Deckwirkung.

D. Verhältnis der Feinheit des Kornes zur Deckwirkung.

Es wurde erwähnt, daß, je öfter sich die Brechung und Reflexion an der Grenze zwischen Luft und Farbstoffkorn in einem Farbpulver wiederholt, desto deckender das Pulver erscheint. Die Deckwirkung eines und desselben Farbstoffes ist also auch abhängig von der Zahl der Farbstoffkörner in der Flächeneinheit d. h. mit anderen Worten: Je feiner das Pulver eines Farbstoffes ist, desto deckender wirkt er. Gleichzeitig wirkt er auch deshalb deckender, weil bei feinem Pulver die Luftzwischenräume, also die Stellen geringerer Brechbarkeit im Pulver weit kleiner sind, als bei grobem Pulver. Daher wirkt ein gröberes (dichteres) Bleiweiß weniger deckend, als feineres voluminöseres. Aus demselben Grunde ist der auf nassem Wege hergestellte Karminzinnober deckender als natürlicher Bergzinnober oder sublimierter Zinnober. Die Deckwirkung ein und desselben Farbstoffes ist also direkt proportional der Feinheit seines Pulvers[2]).

E. Die Deckwirkung und Tonwerte der angeriebenen Farben.

Setzt man zu dem undurchsichtig weiß erscheinenden farblosen gepulverten Fensterglase nacheinander Wasser, Alkohol, Terpentinöl, Leinöl, Copaivaöl, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff usw. zu, so bemerkt man ein Abnehmen der Undurchsichtigkeit des so befeuchteten Pulvers bis zur fast völligen Durchsichtigkeit. Bei Anwendung der zwei letzten Mittel erscheint das Pulver wieder fast undurchsichtig. Die Undurchsichtigkeit von farbigen Pulvern ist also keine absolute Größe, sondern abhängig von dem optischen Verhalten der zwischen den Körnern des Farbstoffes befindlichen lichtdurchlässigen Stoffe (Luft oder Bindemittel. Das undurchsichtige Pulver eines durchsichtigen Stoffes wird stets dann durchsichtig werden, wenn an Stelle der Luft ein flüssiger Stoff von gleicher Brechbarkeit getreten ist, wie der

---

[1]) Der „Strich" eines Minerales ist heller als das Stück.

[2]) Vgl. J. Bronner: Wie bestimmt man die Deckkraft der Malerfarben: „Techn. Mitt. f. Malerei" VII, S. 27 (1890).

Farbstoff sie besitzt. Da das gewöhnliche Glas den Brechungsindex 1,53 besitzt, so muß nach folgender Tabelle

		Brechungsindex
1.	Luft	1,00
2.	Wasser	1,34
3.	Alkohol	1,37
4.	Terpentinöl	1,48
5.	Leinöl	1,48
6.	Copaivaöl	1,50
7.	Canadabalsam	1,53
8.	Cassiaöl	1,64
9.	Schwefelkohlenstoff	1,67

das Glaspulver in den Mitteln 1—6 schwach bis stark durchscheinend und im Canadabalsam ganz durchsichtig sein, weil hier wegen der gleichen Brechbarkeit beider Medien die Brechungs- und Zerstreuungserscheinungen an der Grenze beider aufgehoben sind und die Lichtstrahlen diese ungebrochen passieren. In den letzten beiden Mitteln dagegen erscheint es wieder halb undurchsichtig, da hier wieder Differenzen in der Brechbarkeit beider Medien vorhanden sind. Das undurchsichtige Pulver des kristallisierten, vollkommen durchsichtigen Schwerspats erscheint im Wasser und Alkohol ebenfalls undurchsichtig, im Leinöl durchscheinend; im Schwefelkohlenstoff unterscheidet man es gar nicht; es erscheint also hier vollkommen durchsichtig. In einem Mittel von höherem spezifischen Gewichte und höherer Lichtbrechbarkeit als 1,7 würde es wieder relativ undurchsichtig erscheinen usw. Durchsichtigkeit ist also keine feststehende Eigenschaft, sondern eine je nach dem Medium wechselnde Erscheinung.

Versetzt man das kaum erkennbar blau gefärbte Pulver eines durch Kobaltoxyd blau gefärbten Glases mit Wasser, Terpentinöl, Leinöl usw., so wird es nicht nur durchsichtig wie das weiße Glaspulver, sondern auch d u n k l e r b l a u als im trockenen Zustande. Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß infolge der nunmehr geringeren vorhandenen Brechungsdifferenz zwischen beiden optischen Medien die Lichtstrahlen mehr in die Tiefe der Masse dringen können und daher auch aus größerer Tiefe reflektiert werden. Deshalb erscheint das Blau hier tiefer als beim trockenen Pulver, bei welchem die Farbe durch das weiße Oberflächenlicht aufgehellt ist.

Diese Beispiele erklären das optische Verhalten der Farbstoffpulver in den üblichen Bindemitteln vollkommen. Jeder Farbstoff verliert hierbei an Deckwirkung und gewinnt an Tiefe. Der Verlust an Deckwirkung entspricht dem beim Pulver durch Brechung an der Grenze zwischen den Farbstoffkörnern und der Luft hervorgebrachten Betrage von besonderer Deckwirkung. Der Farbstoff behält nur seine spezifische Deckwirkung in bezug auf Öl bei. Da aber die Brechungsdifferenz zwischen Farbstoff und Öl stets kleiner ist, als die zwischen Farbstoff und Luft, so erscheinen alle Farbstoffe mit relativ geringer Lichtbrechungsfähigkeit wie etwa Gips, Kreide, Ton usw. in Öl angerieben schwach deckend bis halb durchsichtig.

Verdunstet ein Anteil des Bindemittels, wie das Wasser, Terpentinöl usw. bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt an Stelle desselben allmählich wieder Luft, d. h. der Farbstoff wird, wenn das verdunstende Bindemittel das nicht verdunstende überwiegt, an der Oberfläche wieder der Hauptsache nach ein optisches System von Farbstoffkörnern und Luft sein und erscheint daher nach dem Trocknen mit fast so viel Oberflächenlicht, d. h. fast so hell und deckend wie im Pulver. Daher tritt in allen Maltechniken, in welchen man sich eines wässerigen Bindemittels bedient, oder bei Anwendung magerer Ölfarbe mit viel Terpentinöl beim Trocknen Erhöhung der Deckwirkung und Aufhellung aller Tonwerte, wenn auch nicht bei allen Farben im gleichen Grade ein. Verdunstet ein Bindemittel beim Eintrocknen nicht, so bleiben die Töne nach dem Eintrocknen stehen und die spezifische Deckwirkung erhalten. Hierzu gehören die trocknenden Öle und Öllacke. Da letztere infolge des Harzzusatzes etwas geringere Lichtbrechung besitzen als die fetten Öle, so erscheint die Ölharzfarbe transparenter, also weniger deckend als reine Ölfarbe.

F. Einfluß der Mengen des Bindemittels auf die Deckwirkung der Farbstoffe.

Bei Vermehrung der Menge des Bindemittels über das von den einzelnen Farbstoffen verlangte Maß hinaus tritt Verminderung der Deckwirkung der Farben deshalb ein, weil die Zwischenräume zwischen den Farbkörnern vergrößert werden und außerdem wegen der Dünnflüssigkeit solcher Farbe unwillkürlich dünnere Schichten aufgelegt werden als mit dicker Farbe. Man kann bekanntlich auf diese Weise mit den stärksten Deckfarben, wie Bleiweiß, eine Art von Lasurwirkung erzielen, die unter der Bezeichnung trübe Lasuren bekannt sind (das Schummern mit Bleiweiß usw.). Will man diese Wirkung besonders erfolgreich ausüben, so bedient man sich besser eines Weiß von geringerer spezifischer Deckwirkung wie des sogenannten Transparentweißes (Tonerdehydrat).

Bestimmung der Deckfähigkeit von Malerfarben[1]. Es ist bemerkenswert. daß diese Angelegenheit zurzeit noch in Diskussion steht, obwohl man annehmen sollte, daß die Praxis die richtige Lösung längst gefunden habe. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Da sich aber hierbei gewisse Schwierigkeiten ergaben, die die Auffindung mit weniger Fehlerquellen behafteter Methoden wünschenswert erscheinen ließen, so wurde u. a. ein Vorschlag gemacht, der sich aber in der Ausführung so stark von der praktischen Methode der Bestimmung des Deckvermögens unterscheidet, daß er mehr den Wert einer Vorprobe erlangte. Außerdem zeigte es sich dabei, daß einige hierher gehörige Begriffe auch heute noch nicht allgemein richtig erfaßt werden.

---

[1]) Zur Unterscheidung von der Deckfähigkeit nennt A. P. Laurie den Körper einer Farbe seinen Undurchsichtigkeitswert, wenn er auf Glasplatten gestrichen ist.

Die „Farben-Zeitung“ brachte s. Z. mehrere Artikel über die „Deckkraft“, aus welchen obiges hervorgeht. Es wird nämlich heute noch vielfach Deckkraft bezw. Deckvermögen mit Farbkraft, richtiger Färbevermögen verwechselt.

Deckvermögen ist die Fähigkeit einer Anstrichfarbe beim Aufstrich auf eine gefärbte Unterlage, die Farbe derselben bei relativ dünnem Auftrage zu verdecken[1]).

Färbevermögen eines Anstrichfarbstoffes ist die relative Fähigkeit, einem anderen Farbstoffe beim Mischen damit die eigene Farbe mitzuteilen. Man nennt diese Eigenschaft auch in unverstandener Weise „Mischkraft“. Richtig und erschöpfend wäre sie als Färbevermögen beim Mischen zu bezeichnen.

Die Größe des Färbevermögens ist bei weißen Farben ausschließlich eine Funktion ihres Deckvermögens d. h. der Lichtreflexion. Bei bunten kommt neben diesem auch die Lichtabsorption des betreffenden Farbstoffes in Betracht, derart, daß ein sehr stark lichtabsorbierender Farbstoff, auch wenn er lasierend ist, wie z. B. Pariserblau, ein gleiches oder sogar größeres Färbevermögen besitzen kann wie ein deckender helltöniger Farbstoff.

Deckvermögen und Färbevermögen sind demnach nur in bezug auf Weiß annähernd identische Begriffe. Daß sie auch im letzteren Falle nicht absolut identisch sind, erhellt aus folgendem:

1. Beide Eigenschaften werden durch verschiedene physikalische Operationen (Methoden) ermittelt. 2. Die optischen Effekte beider sind verschieden: Bei ersterer (der Deckmethode) kommt das Gesetz der Lichtreflexion durch Farben in Anwendung, bei letzterer (der Mischmethode) das für Mischfarben geltende. Hier tritt die Erscheinung der Farben trüber Medien auf, während bei der Bestimmung der Deckfähigkeit durch Überstrich die Beseitigung dieser Erscheinung bezweckt und erreicht wird.

Es sind also die optischen Effekte beider Methoden verschieden und daher ist Deckfähigkeit nicht identisch mit Färbevermögen und zwar auch nicht in bezug auf Weiß.

Richtig ist dagegen, daß die Bestimmung des Färbevermögens einer Deckfarbe durch Mischung mit einem anderen sehr weitgehende Schlüsse auf ihr eventuelles Verhalten bei Anwendung der Deckmethode zuläßt, d. h. es wird eine deckende Farbe mit großem Färbevermögen auch große Deckwirkung haben. Andererseits wird eine starkes Färbevermögen äussernde dunkle Lasurfarbe (Pariserblau) wegen ihrer sehr geringen Lichtreflexion nicht stark deckend wirken können.

Endlich lassen sich die Resultate beider Methoden deshalb nicht direkt vergleichen, weil bei der Deckmethode ein das Resultat modifizierender notwendiger Faktor, das Ölbindemittel, vorhanden ist, bei der Mischmethode aber zumeist wegfällt bezw. nicht nötig ist.

Die Methoden der Bestimmung der Deckfähigkeit durch Über-

---

[1]) Vgl. Farbenzeitung 1907/08, Jahrg. 13, S. 474, 509, 1078, 1119, 1160; Jahrg. 14, S. 47 u. 86. Artikel von Flatt, Witt, Sacher u. Beck.

strich und jener des Färbevermögens sind also weder der Theorie nach, noch bezüglich des praktischen Effektes identisch. Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß bei ersterer der „Indikatorfarbstoff", d. h. derjenige Farbton, welcher gedeckt werden soll, ausgeschaltet, bei letzterer nur abgeschwächt, aufgehellt, außerdem durch die Wirkung des trüben Mediums der weißen Farbe chromatisch verändert wird.

Die Deckfähigkeit einer Farbe kann, wie Witt, Lettenmayer und Andés[1]) richtig ausführen, nur durch Anstrich bestimmt werden. Der Mischmethode kommt, wie aus obigem ersichtlich ist, tatsächlich nur die Bedeutung einer Vorprobe zu. Allerdings besitzt sie den Vorteil, daß man dabei von verschiedenen, bei der Deckmethode vorkommenden Zufälligkeiten, von der Geschicklichkeit des Arbeiters usw. unabhängig ist, wodurch sie die Bedeutung einer wissenschaftlichen Methode gewinnt. Man mischt hierbei gleiche Gewichtsmengen der zu prüfenden Farben mit kleinen gleichen Gewichtsmengen eines bunten oder schwarzen Farbstoffes; bei zu prüfenden dunklen oder schwarzen Farben mit einem weißen. Derjenige Farbstoff, welcher die hellere Mischfarbe liefert, hat das größere Färbevermögen und wird daher als der deckendere betrachtet. Man führt die Probe gewöhnlich derart aus, daß man die Mischungen mit gleichen Gewichtsmengen Öl anreibt und Aufstriche herstellt. Diese Methode liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn der Indikatorfarbstoff kein zu großes Färbevermögen besitzt: Pariserblau und Lampenschwarz eignen sich also hier nicht. Man wählt für Weiß gewöhnlich Ultramarin, Außerdem muß als Indikatorfarbstoff stets ein und derselbe technisch reine und unverschnittene Farbstoff verwendet werden, sonst sind die Resultate nicht untereinander vergleichbar. Die Methode erhält also erst praktischen Wert, wenn diesbezügliche Vorschriften erlassen sind.

Die Deckmethode ist die der praktischen Verwendung der Deckfarben nachgebildete Methode. Sie wird gegenwärtig in zwei Ausführungen angewandt: 1. Methode des einmaligen Anstriches, 2. des mehrmaligen Anstriches.

Bei der ersten Methode werden zurzeit gleiche Gewichtsmengen der zu prüfenden Farbstoffe mit Öl zu gleich streichfertiger Farbe angerieben und in einmaligem Anstriche deckend aufgestrichen. Derjenige Farbstoff gilt als der deckendere, mit dem die größere Fläche bedeckt werden konnte. Es ist ersichtlich, daß diese Methode, obwohl auf richtigen Prinzipien beruhend, in der praktischen Ausführung unzweckmäßig ist und nicht sehr genaue Resultate ergeben kann, da man nicht imstande ist, durch einmaligen Anstrich eine Fläche gleichmäßig deckend und ohne Materialverschwendung herzustellen. Immerhin gelingt es auf diese Weise, zu zeigen, daß mit dem spezifischen Gewichte bei den mineralischen weißen und hellen Farbstoffen im allgemeinen die Deckfähigkeit steigt und andererseits, daß diese auch abhängig von dem Grade der Helligkeit, also der Lichtabsorption der betreffenden Farbe ist, so daß dunkle und

---

[1]) Deckkraft und Färbekraft: Farbenzeitung 1908, S. 1283.

schwarze Farbstoffe trotz geringen spezifischen Gewichtes stärker deckend wirken können, als die schwersten mineralischen Farbstoffe. Folgende Tabelle zeigt diese Verschiedenheiten und zugleich den Einfluß von Verschnittmitteln auf die Deckfähigkeit (vergl. Chromgelb citron und Cadmiumgelb citron) sowie jenen der Kornfeinheit. Die Aufstriche wurden nach der Methode der gleichen Volumina der Farbstoffe hergestellt.

	Spez. Gewicht			
Zinkweiß	5,6	bedeckte	153,0	□cm
Bleiweiß	6,47—6,6	„	334,5	„
Neapelgelb	5,97	„	388,5	„
Chromgelb citr.		„	222,0	„
„ hell	3,9	„	342,25	„
Cadmium citr.	4,5	„	222,0	„
„ hell		„	314,5	„
„ dunkel		„	535,0	„
Zinnober	8,2	„	810,0	„
Mennige	8,6	„	726,0	„
Chromoxydgrün		„	1056,5	„
Kienruß		„	1432,0	„

Dieser übrigens in mehrere Lehrbücher, wie das von Hurst, übergegangenen Labarotoriumsmethode steht gegenüber die in der Anstreicherei verwendete Methode des mehrmaligen Aufstriches auf gleich großen Flächen bis zur erzielten Deckwirkung. Diese ist die alleinig ökonomische und gleichzeitig soweit exakte, als dies bei Anstreicharbeiten überhaupt möglich ist. Sie ist auch deshalb genauer, als die Methode der ungleichen Flächen, weil sie die Bestimmung der verbrauchten Mengen der Farbstoffe durch Wägung erlaubt. Außerdem liefert sie deshalb genauere Resultate, weil sie höhere Gleichmäßigkeit des Anstriches und genauere Feststellung des Eintrittes der Deckwirkung ermöglicht und so der Materialverschwendung vorbeugt.

Wie im theoretischen Teile ausgeführt wurde, ist die Deckfähigkeit einer Ölfarbe u. a. abhängig von der darin enthaltenen Menge Öl. Bei dieser Methode wählt man absichtlich magere Farbe, die durch Zusatz von Terpentinöl soweit verdünnt ist, daß sie beim ersten Anstrich nicht deckt. Es fällt also hier die bei Methode der ungleichen Flächen so wichtige Herstellung möglichst deckender Farbe vollkommen weg und es handelt sich hier hauptsächlich darum, beide Farbstoffe zu gleich streichfertigen Farben anzureiben.

Man erhält nun aber bei der Methode einmaligen deckenden Anstriches ganz verschiedene Resultate, je nach der Art der Herstellung der zur Probe verwendeten Ölfarben. Es kommen hier folgende Momente in Betracht: 1. der Ölverbrauch, 2. Die Menge des Farbstoffes in Rücksicht auf die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der zu vergleichenden Farbstoffe. Nach den Untersuchungen von Livache und Potain stehen die Mengen Öl, welche zwei Farb-

stoffe von verschiedenem spezifischen Gewichte brauchen, um gleich streichfähige Farben zu geben, im umgekehrten Verhältnis zu ihren spezifischen Gewichten, oder im gleichen zu ihren Volumen. 100 g Zinkweiß nehmen etwa den dreifachen Raum ein, wie 100 g Bleiweiß. Sie erfordern etwa das dreifache Volumen Ölbindemittel, um Farbe von derselben Streichfähigkeit zu geben, wie 100 g Bleiweiß. Bekanntlich kauft man Farbstoffe nach dem Gewichte und erhält daher von zwei Farbstoffen mit ungleichen spezifischen Gewichten ungleiche Volumina. Zum Vergleiche der Deckfähigheit zweier Farbstoffe regelrecht angeriebene Ölfarben haben also ungleiche Volumina, Bestimmt man nun mit solchen Farben die Deckfähigkeit von Bleiweiß und Zinkweiß nach der Methode der ungleichen Flächen in einmaligem Anstriche, so ist klar, daß man mit Zinkweißölfarbe die größere Fläche bedecken kann. Ähnliches gilt für Lithopone. Es ist bekannt, daß bezüglich der Deckfähigkeit von Bleiweiß und seinen Ersatzmitteln sich widersprechende Urteile bestehen. Gewöhnlich wird angenommen, daß Zinkweiß wesentlich schlechter deckt als Bleiweiß. Es finden sich aber auch Angaben vor, wonach beide Farbstoffe gleiche Deckfähigkeit besitzen sollen. Es ist aus obigem ersichtlich, auf welche Weise letztere Resultate zustande kommen können.

Der französische Chemiker J. Breton[1]) fand, daß bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen Bleiweiß und Zinkweiß, die Ausgiebigkeit des Zinkweiß doppelt so groß erscheint, als die des Bleiweiß. Bei Verwendung gleicher Volumina soll Zinkweiß ein etwas höheres Deckvermögen gezeigt haben als Bleiweiß. Es ist hierbei nicht angegeben, ob es sich um Volumina der Farbe oder des Pulvers handelt. Meine obigen Versuche ergaben, daß bei Anwendung gleicher Volumina Farbstoffpulver das Zinkweiß etwa die Hälfte der Deckfähigkeit des Bleiweißes besitzt. Es ist also ersichtlich, daß die Anwendung gleicher Gewichtsmengen der Farbstoffe bei der Bestimmung der Deckfähigkeit zu falschen Resultaten führt. Praktisch einwandfreie Resultate gibt nur die Methode der Anwendung gleicher Volumina Farbstoff und gleicher Volumina Ölbindemittel[2]).

Nach diesem Prinzip wird nur bei der in der Anstrichtechnik üblichen Methode der Bestimmung der Deckfähigkeit durch mehrmaligen halbdeckenden Anstrich gearbeitet. Hier befinden sich in gleichen Volumen gleich streichfertiger (gleich dünner) Farbe annähernd gleiche Volumina Farbstoff und Bindemittel. Daher kann auch nur diese Methode zu einer annähernd wissenschaftlich genauen ausgearbeitet werden. Es werden im Zusammengehen mit der Materialprüfungskommission München des Verbandes selbständiger Maler- und Tünchermeister Süddeutschlands eingehende Versuche nach dieser Richtung hin gemacht werden. Endlich ist noch darauf hinzuweisen, daß durch Abgehen von diesem Prinzipe die Resultate zugunsten des

---

[1]) „Techn. Mitteil. f. Malerei“ XXII, S. 19 (1895).

[2]) Über einen neuen Apparat zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Dr. P. Beck-Cöln s. Farbenzeitung 14. Jahrg. S. 85 (1908).

einen oder anderen Farbstoffes willkürlich beeinflußt werden können. Anders ist die Frage zu beurteilen, ob man um ein und denselben Preis gleichdeckende Anstriche von Bleiß und Zinkweiß erhalten könne. Beide Farbstoffe stehen, soweit es sich nicht um feinste Marken handelt, ungefähr gleich im Preise. Da die Volumina sich wie 1 : 3 verhalten, so ist es möglich, um denselben Preis annähernd gleichdeckende Anstriche von beiden Farben herzustellen, wenn man vom Zinkweiß entsprechend mehrere Aufstriche von gleichdicker Farbe macht, oder ein dickeres Zinkweiß verwendet.

7. Über Lasurfarben.

Lasurfarben sind solche Anstrich- und Künstlerfarben, welche auch im relativ dicken Aufstrich die Unterlage noch durchscheinen lassen, deren Pulvern daher von den in der Malerei üblichen Bindemitteln die durch diffuse Reflexion des weißen Tageslichtes (Oberflächenlicht) verursachte Undurchsichtigkeit zum größten Teile benommen wird. Ihre Kombination mit Öl ist also ein relativ sehr lichtdurchlässiges Medium. Die Ursache der Durchsichtigkeit der Lasurfarben ist ihr geringes Lichtbrechungsvermögen. Theoretisch sind die durchsichtigsten Farben jene, welche im Bindemitiel löslich sind, wie u. a. die Glasfarben oder gefärbten Gläser. Sie besitzen am meisten Tiefenlicht und kommen hiernach den Spektralfarben am nächsten. Wie später unter „Wasser- und Ölechtheit der Malerfarbstoffe“ ausgeführt wird, dürfen jedoch Anstrichfarbstolfe im Bindemittel nicht löslich sein, sofern es sich nicht etwa um einfarbigen Anstrich handelt. Daher ist auch der in allen Malölen lösliche Asphalt in der Kunstmalerei nicht, oder nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln, verwendbar.

Es gibt sowohl mineralische als organische Lasurfarben. Letztere sind infolge ihres geringen spez. Gewichtes stets lasierender als die mineralischen Lasurfarben. Bei den ersteren spielt die Gestalt ihrer kleinsten Teile eine größere Rolle als bei letzteren. Wie der an sich deckende Schwerspath durchsichtig wird, wenn er großkristallinisch ist, so ist auch bei ein und demselben mineralischen Lasurfarbstoff die kristallinische Modifikation die durchsichtigere. Manchmal spielen hier auch chemische Unterschiede eine Rolle. So ist frisch hergestelltes Zinkweiß (Zinkoxyd) als relativ stark lichtbrechende und amorphe Substanz deckend. Durch Aufnahme von Kohlensäure beim Lagern an der Luft wird es zu kohlensaurem Zink, kristallinisch und daher lasierender. Außerdem drückt chemisch gebundenes Wasser in einem Farbstoff die Brechungsfähigkeit herab. So ist das stumpfe Chromoxydgrün, das Oxyd des Metalles Chrom bekanntlich eine gute Deckfarbe. Das Chromoxydgrün feurig, ein wasserhaltiger Abkömmling des ersteren (Chromoxydtetrahydrat) ist lasierend. Das Oxyd des Metalles Aluminium, die Tonerde ist schwach deckend; das Tonerdehydrat dagegen wirkt transparenter. Dieses oder das basische Tonerdensulfat wird heutzutage unter der Bezeichnung „Transparentweiß“ als weiße Lasurfarbe verwendet. Siena natürlich,

Umbra und Grünerde sind ebenfalls infolge ihres Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser relativ lasierend; nach dem Brennen aber, wobei das Wasser fortgeht, relativ deckend. Krapplack ist lasierend; gebrannter, oder besser gerösteter Krapplack mehr deckend. Aus dem gleichen Grunde sind die gebrannten Ocker, Umbraarten usw. deckender als die betr. Naturfarben. Die gegenteiligen Angaben im Malerbuche von Eyth und Meyer S. 217 sind unzutreffend.

Unter den mineralischen Malerfarben sind die lasierendsten jene, deren Lichtbrechungsfähigkeit nicht größer ist als etwa die des gewöhnlichen Glases und die auch bezüglich der chemischen Zusammensetzung diesem ähnlich und daher als gefärbte Gläser zu betrachten sind; hierher gehört die Smalte. Daran reihen sich andere schwach lichtbrechende Farbstoffe wie Kobaltviolett, Kobaltblau, Ultramarin, Kobaltviolett usw. Die viel verbreitete Ansicht, daß der kristallinische Zustand einer Farbe stets Lasurfähigkeit, der amorphe stets Deckfähigkeit bedinge ist unzutreffend. Der amorphe Zustand erhöht nur bei an sich stark lichtbrechenden also deckenden Farben die Deckfähigkeit des Pulvers. Andererseits können amorphe schwach brechende Stoffe durchsichtig sein, wie das Glas zeigt. Der Grad der Lasurfähigkeit eines Farbstoffes ist also ebenso wie jener der Deckfähigkeit in erster Linie und hauptsächlich von der Größe seiner Lichtbrechung und Lichtabsorption abhängig. Erstere hängt ab von der Dichte, dem spez. Gewicht des Farbstoffes.

Nun ist es bekannt, daß ein und derselbe Stoff in der Natur in zwei nur durch das spez. Gewicht verschiedenen Modifikationen vorkommen kann, wie z. B. der Greenockit, das natürliche Kadmiumgelb, (s. dieses). Andere Stoffe können künstlich in zwei spezifisch verschieden schweren Formen erhalten werden wie z. B. der Phosphor, der in der gewöhnlichen Form als gelber Phosphor das spez. Gewicht 1,83 und als roter Phosphor das spez. Gewicht 2,1 hat. Diese physikalischen Unterschiede bedingen ganz gewaltige Unterschiede im optischen Verhalten der beiden Modifikationen. Der gelbe Phosphor ist hellfarbig, kristallinisch, durchsichtig, der sogen. rote Phosphor ist im Stück fast eisenschwarz, amorph und undurchsichtig. Derartige Stoffe nennt man allotrope. Es kann also ein und derselbe Farbstoff je nach den Bedingungen seiner Bildung oder Herstellung lasierend oder mehr oder weniger deckend sein. Über die praktische Bedeutung dieser Tatsache, vgl. im 6. Kap. unter Graphit und die Einleitung zu Abschnitt: Künstliche anorganische Pigmente, S. 115.

Die in der Malerei verwendeten organischen natürlichen oder synthetisch hergestellten bunten Farbstoffe ohne Metallbasis sind wie fast alle organischen Verbindungen infolge ihres relativ geringen spez. Gewichtes und des daraus folgernden geringen Lichtbrechungsvermögens stark lasierend. Hierher gehören Gummigutt, Karmin, Indigo, Kasseler Braun, Sepia Asphalt, Mumie usw. Hieran reihen sich die natürlichen organischen Farblacke, Indischgelb, dann die künstlichen Lackfarbstoffe wie die Gelblacke (Stil de grain), Karminlack, die Krapplacke und Alizarinlacke usw. sowie die nach physi-

kalisch-maltechnischem Sprechgebrauche echten d. h. lasierenden Teerfarblacke, deren Metalbasis schwach lichtbrechend ist, wie Baryt, Tonerdehydrat, Kieselsäurehydrat usw. Bedingungsweise gehört hierher auch das Pariserblau, das als ein Eisenlack betrachtet werden kann.

Alle hellen Lasurfarben haben, wie eingangs erwähnt, die Eigenschaft, im Pulver sehr viel heller auszusehen als mit einem Bindemittel angerieben. Die Ursachen dieser Erscheinung sind zunächst, daß hier das zerstreute weiße Oberflächenlicht des Pulvers durch das Bindemittel fast völlig entfernt d. h. zusammengefaßt und in die Tiefe der schwach lichtbrechenden Schicht geleitet wird. Sodann dringen die Lichtstrahlen hier viel tiefer in die Masse des Farbstoffes ein als bei Deckfarben, da ihre Brechung dort eine geringere ist. Daher hat das chromatisch geteilte Licht bei seinem Zurückgange die ganze Tiefe der Farbstoffschichte noch einmal zu durchlaufen, um zum Beobachter zu gelangen und kommt infolgedessen an der Oberfläche derselben mit starker Absorption von weiß, d. h. tiefer gefärbt an als bei stark lichtbrechenden, also deckenden Farbstoffen, bei welchen es nur wenig unter ihre Oberfläche gelangt. Mit dieser Erscheinung hat der Maler zu rechnen, um die relativen Tonstärken von Lasurfarben neben Deckfarben richtig zu treffen.

Von der optischen Wirkung der Lasurfarben wird nur in der Ölmalerei erschöpfend Anwendung gemacht und zwar nach zwei Richtungen hin: 1. Um Oberflächenlicht wegzunehmen, d. h. tieferen Ton, größere Leuchtkraft einer Deckfarbe zu erzielen. So wird z. B. Zinnober durch eine darüber gesetzte Lasur von Krapplack außerordentlich feurig. 2. Um Mischfarbenwirkung durch Subtraktion hervorzubringen, indem man eine Grundfarbe mit der ihr komplementären Lasurfarbe übergeht. Die erstere Art der Anwendung von Lasurfarben reicht bis in das Altertum zurück. Es berichtet darüber Plinius d. J., indem er im 35. Buche seiner Naturgeschichte Kap. 45 schreibt: „Indem die Maler mit Sandyx (eine rote Mineralfarbe) grundieren und darauf Purpurissum (den Farbstoff der Pupurschnecke) mit Ei aussetzen, bringen sie das Feuer des Zinnobers hervor. Ziehen sie es jedoch vor Purpur darzustellen, so untermalen sie mit himmelblau und setzen auf dieses mit Ei angemachtes Purpurissum“.

Im Mittelalter standen beide Manieren der Anwendung der Lasurfarben in der Tempera- und Ölmalerei in voller Blüte, wie die Gemälde der Altkölner und Altniederländischen Schule des 14. und 15. Jahrhunderts, der Holbein, Dürer usw. beweisen. Bekanntlich bestand die Technik der Tafelmalerei noch im 15. Jahrhundert in der Untertuschung in Grau, welcher die Kolorierung folgte, die in ausgiebiger Weise mit Lasurfarben durchgeführt wurde. Als charakteristische Lasurfarben kommen besonders bei den Kölner und Altniederländischen Meistern ein schönes Rot vor, das wahrscheinlich Krapplack ist, ferner ein saftiges Grün, das wahrscheinlich durch Komplementärfarbenwirkung erzielt ist; ein feines, dem heutigen Pariserblau ähnliches und ein im Tone dem Indigo nahekommendes Blau und endlich ein Gelb, das zwar den Ton des hellen Neapelgelb hat, aber sehr lasierend wirkt und vielleicht Auripigment ist. Es

wäre zu wünschen, daß die Aufklärung der Zusammensetzung dieser Farbstoffe ermöglicht würde.

Die Ausnützung der durch die erwähnten natürlichen Unterschiede in der Deckfähigkeit der Malerfarbstoffe gebotenen Vorteile zur Erzielung reizvollster Wirkungen ist nur in der Ölmalerei im vollen Umfange möglich und zwar infolge der kräftigen Mitwirkung der dort verwendeten Bindemittel zur Erzielung dieser optischen Effekte durch Wegnahme des Oberflächen- und Erzeugung von Tiefenlicht. Daher kann die Klarheit und Tiefe stehender Gewässer, die Durchsichtigkeit des Glases usw. nur in Öl und mit Lasuranwendung annähernd getreu wiedergegeben werden. Meister in dieser Technik war bekanntlich Böcklin.

Die Ölmalerei ist daher in bezug auf den Umfang ihrer Ausdrucksmöglichkeiten den anderen Maltechniken überlegen. Wenn auch zugegeben werden muß, daß die mittelalterliche Tafelmalerei in Öl die Anwendung von Lasurfarbe übertrieb und sie vielfach da anbrachte, wo in der Natur Tiefenlicht nicht vorhanden ist, so ist es andererseits zu bedauern, daß die moderne Malerei in das andere Extrem verfiel und u. a. auch beim Portrait, in der Blumenmalerei und im Landschaftsbilde es immer mehr verschmäht, von den durch das Material gebotenen Vorteilen für die naturwahre Darstellung Nutzen zu ziehen und fast nur mehr auf Deckfarbenwirkung hin arbeitet.

In Mischung mit Weiß werden alle Lasurfarben deckend und außerdem, da dieses als trübes Medium in der Aufsicht (vgl. in diesem Kapitel, Ziff. 8, Farben trüber Medien) wirkt, im Tone kälter, d. h. blauer. Am auffallendsten ist diese Wirkung u. a. beim Krapplack.

Die Lasurwirkung der Aquarellfarben beruht, soweit hier Deckfarben angewendet werden, auf der geringen Dicke der angewendeten Farbschichten und ist außerdem verschieden von der Lasurwirkung der Farben in Öl, da hier Oberflächenlicht vorhanden ist. Die Deckfarben haben also hier die Wirkung trüber Lasuren.

Ausgedehnte Anwendung findet die Lasurtechnik auch in der Dekorationsmalerei, so u. a. in der Holz- und Marmormalerei. Eine wissenschaftlich-technische Methode der Bestimmung der Lasurfähigkeit besteht z. Z. noch nicht. Die betr. Proben sind rein empirische und werden teils durch Lavieren oder Verwaschen auf weißem Grund, oder besser Aufstreichen der Farbe auf Glas und Beobachtung in der Durchsicht ausgeführt. Diese von P. W. Laurie angegebene Methode wäre unter der Voraussetzung, daß es gelingt, in der Schichte gleichmäßige Aufträge zu erzielen, die wissenschaftlich einwandfreieste. Sie läßt sich auch zu einer solchen der Bestimmung der Deckfähigkeit ausarbeiten.

Objektive und subjektive Farben; Farbensehen.

Die Erscheinung der Farben ist aus zwei Gründen keine absolute stets gleichbleibende. Zunächst weil sie je nach der Lichtart, in der sie zustande kommen und gesehen werden, verschiedenartig ist. Wir beziehen die Erscheinung aller Farben fast ausschließlich auf das Sonnenlicht als Medium, in welchem wir sie betrachten. Es ist

erklärlich, daß der Charakter einer Farbe sich mit der Änderung dieses Mediums verändert. Im gelben Lampenlichte oder dem der Kochsalzflamme erscheinen die meisten Farben im Tonwerte verändert. Das Weiß wird gelb, das Gelb weiß; orange zieht ins Gelbe. Zinnober wird feurig, Purpur nähert sich dem Rot. Die blauen Farben verhalten sich verschieden. Ultramarin wird dunkel und stumpf, Kobaltblau erscheint grünlich, Violett rötlich, das Grün wird am wenigsten verändert. Diese Erscheinungen beruhen auf Absorption der nicht gelben Strahlen der betr. Farben durch das gelbe Licht. Der Maler hat auf diese Änderungen der Farben bei Herstellung von Bildern, die im künstlichen Lichte betrachtet werden zu achten und die einzelnen Farben hiernach zu stimmen.

Die Farben werden ferner durch einen optischen Apparat das Auge wahrgenommen, dessen subjektive Wirksamkeit innerhalb sehr weiter Grenzen liegt. Es gibt Augen, die besonders befähigt sind, die Farben in ihrem Zusammenklange und ihren Kontrasten zu empfinden und die schönsten Farbeneffekte da zu sehen, wo der Nichtkünstler keine besondere Erscheinung wahrnimmt. Daher kommt es, daß die Palette manchen Künstlers dem Laien zu farbig gestimmt erscheint. Andererseits zeigen die Erscheinungen der partiellen und totalen Farbenblindheit an, wie sehr die Farben der subjektiven Beurteilung des einzelnen unterliegen. Die neuesten Untersuchungen von Rählmann, Heine und Lenz haben hierüber interessante Aufschlüsse ergeben, die nach ersterem Autor in der Annahme gipfeln, daß gewisse Besonderheiten in der Farbengebung bei einzelnen Künstlern in einer spezifischen anormalen Sonderstellung des Farbenempfindens des betr. Künstlers ihre Erklärung finden, während Heine und Lenz als Ursache der verschiedenen Auswahl der Farben, der Vermeidung einzelner Farbtöne durch den Künstler, ein phsyologisches Moment sehen derart, daß dieser meist nicht so malt, wie er die Farbe sieht, sondern aus der Vorlage, die die Natur bietet, etwas besonderes herausarbeitet, um das ihm charakteristisch erscheinende besonders hervortreten zu lassen. Diese Annahme erscheint sehr plausibel, denn ein Bild wird dadurch zum Kunstwerk, daß der Künstler in Zeichnung, Komposition und Farbengebung seine Individualität zur Geltung bringt. Dadurch unterscheidet es sich vorteilhaft von der farbigen Photographie.

8. Farben trüber Medien; atmosphärische Farbenerscheinungen.

Es wurde schon erwähnt, daß ein weißer Lichtstrahl nur durch Reflektion weißen Lichtes an den in der Luft schwebenden Staubteilchen gesehen wird. Diese sowie die Wasserbläschen der Atmosphäre bilden die sogenannten trüben Medien, welche mannigfaltige Lichterscheinungen hervorrufen, über deren Zustandekommen der darstellende Künstler sich Rechenschaft geben soll. Die trüben Medien sind Hindernisse der gradlinigen Fortpflanzung des Lichtes. Sie können überall entstehen, wo sich in der Atmosphäre Ansammlungen von Wassertropfen und Staubteilchen vorfinden. Diese bilden

zusammen mit der sie umgebenden Luft eine Kombination zweier optischer Medien mit verschiedenen Brechungsexponenten für das Licht; es muß daher dieses in ihnen znnächst Brechung und diffuse Reflexion erleiden, d. h. es entsteht an derselben Stelle helle Trübung bis Undurchsichtigkeit. Leicht erkennbare derartige trübe Medien in der Atmosphäre sind die Wolken, Dunstschleier und Nebel, auch der Höhenrauch, der über Städten an sonnigen Tagen lagert. Zu den trüben Medien gehören auch die Emulsionen und Suspensionen wie Milch, Eitempera, Myrrhentinktur in Wasser usw. Sie zeigen zweierlei Eigenschaften: 1. Sie verändern die Farbe einer hinter ihnen befindlichen Lichtquelle in der Aufsicht und 2. verändern soweit sie durchscheinend sind die Farbe der hinter ihnen liegenden farbigen Gegenstände in der Durchsicht. Diese Erscheinungen werden einerseits durch chromatische Zerstreuung des Sonnenlichtes, andererseits durch teilweise Absorption des Lichtes der Körperfarben durch das trübe Medium hervorgerufen. Zu ersteren Erscheinungen gehört auch der Regenbogen, der durch chromatische Teilung des Sonnenlichtes an den Wasserteilchen der Luft nach einem Gewitter zustande kommt. Er enthält die Farben in der Reihenfolge des Spektrums, also das Rot oben. Es kommt häufig vor, daß die Farben des Regenbogens in unrichtiger Aufeinanderfolge wiedergegeben werden. Durch Dispersion in den Eisnadeln, aus denen die höchsten Wolken bestehen entstehen die farbigen Ringe (Halos) um Sonne und Mond.

Das Licht einer Kerze erscheint durch dünne Milch hindurchgesehen rötlich, diese selbst gelblich. Ebenso verhalten sich alle Emulsionen. Der von rückwärts beleuchtete stark wasserdampfhaltige Rauch eines Kamins, einer Zigarre erscheint gelblich oder bräunlich, während er von vorne beleuchtet hell oder weiß ist. Die schönsten Naturerscheinungen, das Morgen- und Abendrot, das Alpenglühen beruhen auf ein und demselben Vorgange, daß das weiße Sonnenlicht beim Durchgange durch das trübe Medium der Dünste, Nebel und Wolken teilweise Absorption erleidet und sind Wirkungen in der Durchsicht.

Die zweite Erscheinung, welche trübe Medien zeigen, kann an dünner Milch, die gegen dunklen Hintergrund gehalten wird gezeigt werden; sie erscheint dann bläulich, d. h. die Farbe ihres Hintergrundes ist durch sie in bläulich verändert. Hierher gehört die Entstehung der Himmelsbläue. Sie ist das Resultat der Wirkung des trüben Mediums der Luft auf dem dunklen Himmelsraum. Das Blau der Augen entsteht dadurch, daß das trübe Medium der Regenbogenhaut den schwarzen Hintergrund des Auges bläulich erscheinen läßt. Es ist in solchen Augen kein blauer Farbstoff vorhanden. Das Blau der Adern beruht auf der analogen Erscheinung. Ebenso die bläuliche Farbe des Rauches eines Kamines oder einer Zigarre, wenn er sich vor dunklem Hintergrunde abhebt. Hierher gehören auch die blauen Tinten, ferner Wälder und Berge und die zarten verschwommenen Töne der fernsten Hintergründe einer Landschaft. Sie sind Wirkungen trüber Medien in der Aufsicht.

Alle diese so schönen und mannigfaltigen Farbenerscheinungen

werden am natürlichsten dann wiedergegeben werden können, wenn man dabei ähnliche Vorgänge anwenden kann wie jene, durch die sie entstehen. Dies ist in vielen Fällen möglich. So kann man in der Ölmalerei wenigstens die zweite Klasse von Farben trüber Medien tatsächlich großenteils darstellen durch die sogen. trüben Lasuren, deren schon beim Bleiweiß Erwähnung getan wurde. Je nachdem man stark oder schwach deckendes Weiß (Transparentweiß) bezw. helle trübe Lasuren anwendet, kann man die Farben trüber Medien sehr naturwahr hervorbringen. Es wird in der Tat die Technik der trüben Medien in allgemeinster Ausdehnung seit langer Zeit in weitgehendem Maße gehandhabt und zwar seit der Zeit wo der weiße Malgrund dem farbigen grauen oder dunkelfarbigen bezw. dem roten Bolusgrunde Platz machte. Jede über einen solchen Grund gezogene und nicht völlig deckende Ölfarbenschichte wirkt als trübes Medium, modifiziert die Farbe des durchscheinenden Malgrundes und wird selbst durch diesen verändert. Es entstehen dadurch je nach Farbe des Untergrundes trübe kalte oder warme Tinten, durch deren Wirkung der Gesamtton der Hintergründe und Schattenpartien zustande kommen kann. Die optische Wirkung trüber Lasuren wird bekanntlich von den Impressionisten bevorzugt. Wo sie vermieden werden soll, muß mit Deckfarben gearbeitet werden. Auch beim Aquarellieren auf Tonpapier tritt die Stimmung trüber Medien ein, wenn man nicht deckend arbeitet. Daher ist die Art des Arbeitens auf gefärbtem Papier in Aquarell eine andere als die auf weißem.

Endlich ist bekannt, daß das ganze Pettenkofersche Regenerationsverfahren (34. Kap.) lediglich die Aufhebung der Farben trüber Medien bezweckt und zwar durch Entfernung des trüben Mediums selbst. In diesem Falle ist es der krepierte Firnis, der durch die Einwirkung der Wärme und Kälte und Feuchtigkeit und Trockenheit in seiner Masse zerklüftet wurde und daher ein System zweier optischer Medien, nämlich von Luftpartikelchen und Firniskörnchen geworden ist und daher das Licht nicht mehr ungehindert hindurchläßt, sondern es diffus reflektiert, d. h. trüb geworden ist.

Farben trüber Medien in der Aufsicht entstehen bis zu einem gewissen Betrage auch stets bei den Ausmischungen derjenigen bunten Farben mit Weiß, in welchen blaue und grüne Strahlen vorkommen. So werden alle blaustichigen Rot durch Mischen mit Weiß kälter, d. h. blauer wie z. B. Krapplack. Die allgemeine Ursache des Auftretens der blauen Töne durch trübe Medien in der Aufsicht ist, daß bei dem Durchgange des Lichtes durch diese von den kleinsten Teilchen derselhen hauptsächlich Strahlen kleinster Wellenlängen, also die violetten, blauen und grünen durchgelassen werden. Andererseits erscheinen die trüben Medien in der Durchsicht gelb bis gelbrot, weil dabei das weiße Licht und die Lichtsorten von kurzer Schwingungsdauer absorbiert bezw. reflektiert werden, und nur diejenigen mit größerer Wellenlänge, also die gelben und roten hindurchgehen.

9. Chemisch aktive Lichtstrahlen und ihre Einwirkung auf Malerfarbstoffe usw.

Die relative Unvollkommenheit des optischen Apparates, durch den wir die Farben erkennen, wurde bereits erwähnt. Es gibt aber im Sonnenspektrum Strahlen, die das beste Auge nicht sieht. Es sind das jene Strahlen, die eine größere Wellenlänge besitzen als das äußerste Rot und eine kürzere als das äußerste Violett des Spektrums. Diese Strahlen werden jedoch an der Wärmewirkung wahrgenommen, die sie auf das Thermometer ausüben. Als Herschel in dieser Weise die einzelnen farbigen Strahlen des Spektrums untersuchte, fand er, daß sowohl in dem dunklen Teile des Spektrums, das sich über das Rot hinauserstreckt Wärmestrahlen vorhanden sind, als auch in dem auf das Violett folgenden Teil. Es sind dies die hauptsächlich wärmenden Strahlen des Lichtes; man nennt sie ultrarote und ultraviolette Strahlen. Für unser Wahrnehmungsvermögen sind sie tatsächlich keine Licht — sondern Wärmestrahlen. Sie scheinen es hauptsächlich zu sein, welche die chemischen Veränderungen hervorrufen, deren Wirkung wir u. a. im Verbleichen und Nachdunkeln der Farbstoffe am Lichte wahrnehmen. Auch andere sehr komplizierte chemische Vorgänge werden durch diese dunklen Strahlen hervorgebracht. So ist bekannt, daß die wunderbare chemische Arbeitsleistung, die das Chlorophyll oder Blattgrün dadurch leistet, daß es die Kohlensäure der Luft zerlegt, ihren Kohlenstoff zur Assimilierung durch die Pflanzen bringt und den Sauerstoff ausscheidet, nur im Sonnenlichte stattfindet und zwar sind es hauptsächlich die ultraroten Strahlen, welche hier wirksam wirken, da das Chlorophyll bekanntlich rote Strahlen absorbiert. Es findet hier also der Vorgang der Zerlegung (Analyse) einer chemischen Verbindung durch ultrarote Strahlen statt.

Andererseits verbinden sich die beiden Gase Chlor und Wasserstoff durch Belichtung zu Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas. Hier hat also das Licht eine chemische Synthese ausgeführt. Die gesamte Photographie beruht auf der Fähigkeit einiger Verbindungen des Silbers mit Halogenen wie Chlor, Brom, Jod, sich durch Belichtung zerlegen (reduzieren) zu lassen unter Bildung von metallischem Silber. Hält man ein photographisches Papier in das Spektrum, so sieht man, daß die Reduktion dieser Silbersalze in dem über das Violett hinausliegenden Teil am stärksten ist. Es ist also das ultraviolette Licht ebenfalls chemisch wirksam und zwar wirkt es zerlegend[1]). Daß die ultraroten und roten Strahlen es nicht sind, welche diese Wirkung ausüben, wird dadurch klar, daß man im roten Lampenlicht ein photographisches Negativ entwickeln kann. Dieser ultraviolette Teil des Spektrums enthält viele Strahlen; er ist länger als der sichtbare violette. Diese beiden Arten von Strahlen also, die ultraroten und ultravioletten, müssen es hauptsächlich sein, welche auf die Farbstoffe zerlegend oder sonst verändernd einwirken. Es

---

[1]) Das Magnesiumlicht enthält viele ultraviolette Strahlen; daher wird es zum Photographieren bei künstlicher Beleuchtung hauptsächlich gebraucht.

ist aber die Art und Weise wie diese Veränderungen zustande kommen noch wenig bekannt[1]). Soviel kann jedoch aus Analogiegründen wohl gesagt werden, daß die einzelnen im Lichte veränderlichen Farbstoffe durch diejenigen Ultrastrahlen verändert werden, die sie selbst absorbieren. Daß hierbei starke Wärmewirkungen stattfinden werden, ist aus der Natur dieser Strahlen zu ersehen. Die Wissenschaft hat hier noch manche schwebende Frage zu lösen.

Erst in den letzten Jahren wurde noch eine weitere Wirkung ultravioletter Strahlen bekannt: Mittelst der Quecksilberlichtlampe (Uviollampe), welche diese Strahlen aussendet, vermag man nach Genthe den Trockenprozeß des Leinöles zu beschleunigen. (Näheres hierüber 23. Kap. Ziff. 3).

Einteilung der Anstrichfarben nach ihrer Verwendung.

Man unterscheidet im allgemeinen zwischen Künstlerfarben — Dekorationsmaler-, Lackierer-, Tüncher- und Anstreicherfarben. Starke Unterschiede bezüglich der zu stellenden Anforderungen, der Aufbereitungs- und Herstellungsart, sowie der Reinheit und Beständigkeit können nur zwischen Künstler- und Dekorationsfarben einerseits und Anstrichfarben andererseits gemacht werden. Eine strenge Trennung der Farben für Dekorationsmalerei von den Künstlerfarben ist bezüglich der obengenannten Anforderungen nicht durchführbar, da in beiden Maltechniken die Anforderungen bezüglich Haltbarkeit usw. nicht wesenlich verschieden sind. Im allgemeinen müssen alle Anstrich-, Druck- usw. farben den aufgeführten Anforderungen entsprechen. Doch müssen Abstufungen in der Strenge derselben für bestimmte Verwendungen zugestanden werden. An Künstler- und Dekorationsmalerfarben sind die höchsten Ansprüche zu stellen. Sie sollen möglichst geringe Mengen durch die Fabrikation bedingter Beimengungen enthalten und müssen daher am sorgfältigsten ausgesucht werden (vgl. Bleiweiß). Die hier verwendeten Lackfarbstoffe dürfen keine im Interesse des besseren Aussehens und der Lagerfähigkeit gemachten Zusätze (Glycerin, Paraffin usw.) enthalten, müssen vollkommen wasser- und ölecht sein und in bezug auf Licht- und Luftechtheit die besten seit alten Zeiten verwendeten Lackfarben erreichen. (Vergl. Teerfarbstoffe).

Die Künstlerfarbstoffe unterscheiden sich außerdem von den gewöhnlichen Anstrichfarben durch die Feinheit der Mahlung, wobei die Aquarellfarben das feinste Korn aufweisen.

Bei der heutigen überaus großen Zahl von neuen noch nicht erprobten Farbstoffen wird es sich empfehlen, der Künstlerpalette künftig wieder nur eine beschränkte Anzahl von Farbstoffen zu geben, indem man die so zahlreichen mit Phantasienamen bezeichneten Mischfarben ausschaltet und möglichst nur Normalgrundfarben anwendet.

Die Künstlerfarbenskala kann indes nicht auf die Erd- und Mineralfarben beschränkt bleiben, da diese meist Deck- bezw. nur unvollkommene Lasurfarben sind, sondern muß auch solche Lasurfarben

---

[1]) Vgl. K. Gebhard, Ursache der Lichtwirkung auf Farben, Zeitschrift f. Farben-Industrie VII, Heft 8 (1908) und A. Bolis, Über die Lichtechtheit der Farben, Revue générale des mat. col. Bd. 12, S. 289 (1908).

enthalten, welche zu den organischen Farbstoffen gehören. Hiermit ist ausgedrückt, daß man auch in der Künstlerfarbenskala nicht mit absoluter Lichtbeständigkeit rechnen kann, wenn man nicht die Lasurtechnik ganz ausschließt, was untunlich erscheint.

Je nach der Technik, in welcher Künstlerfarben verwendet werden, wird man nur die haltbarsten bezw. auch weniger haltbare wählen. In dieser Hinsicht stehen das Fresko und die Mineralmalerei an erster, die Ölmalerei an zweiter, das Aquarell und die Gouache an dritter Stelle.

Zu den Künstlerfarben im engeren Sinne gehören auch jene in den graphischen Künsten und Gewerben verwendeten. Zu den Anstrichfarben kann man auch die für Buch- und Plakatdruck und zur Buntpapier- nnd Tapetenfabrikation dienenden rechnen. Es ist begreiflich, daß bei den letzteren die Dauerhaftigkeit der Farben nicht größer zu sein braucht als jene der Objekte selbst ist.

Für alle Anwendungen von Anstrichfarben, bei welchen mechanische Beanspruchung der Anstriche, wie Abscheuern, dann die Einwirkung der Atmosphärilien im verstärktem Maße in Frage kommen, wo also nicht nur die Farbstoffe leiden, sondern auch Mürbwerden und allmähliche Zerstörung des ganzen Anstriches in relativ kurzer Zeit vor sich geht, werden billige Farben verlangt. Es können daher auch hier die Anforderungen an Haltbarkeit der Farbstoffe nicht über die Zeit hinaus gestellt werden, während welcher der Anstrich selbst haltbar bleibt.

3. Kapitel.

Zur Nomenklatur der Malerfarbstoffe. [1]

Das wünschenswerte Prinzip einer rationellen Namengebung für Farbstoffe wäre jenes, wodurch aus ihren Namen die Zusammensetzung und die Verwendungsmöglichkeiten ersichtlich wären. Nun besteht aber in der Farbenbranche bekanntich eine keineswegs übersichtliche, einfache und unzweideutige Bezeichnung der Materialien. Die hierdurch hervorgerufenen Mißstände reichen bis in das Altertum zurück. Die neuere und neueste Zeit hat hierin wenig Besserung gebracht. Mit der Zunahme der Zahl der Malmaterialien mehrten sich die Namen, welche nicht den geringsten Aufschluß über die Eigenschaften der Materialien gewähren (Phantasienamen). Es stieg die Verwirrung dadurch, daß ein und dasselbe Material mehrere, manchmal viele Bezeichnungen erhielt (Synonyma) und erreichte ihren Höhepunkt dadurch, daß nicht selten ein und derselbe Name für zwei oder mehrere verschiedene Farbstoffe gebraucht wurde. Diese Mißstände in der Farbennomenklatur sind weniger der berechtigten Tendenz der Wahrung des Fabrikationsgeheimnisses, als viel-

[1]) Vgl. A. Eibner, Zur Nomenklatur der Anstrichfarben, Mal- und Bindemittel. Chemiker-Zeitung 1908 Nr. 22, 23, 24.

mehr der Gepflogenheit entsprungen, unwesentlichen Abänderungen bekannter Farbstoffe, der Schar von Verschnitt- und Beisorten, ja minderwertigen Surrogaten durch Erteilung neuer Namen Eingang im Farbenhandel zu verschaffen oder durch Beigabe alter Farbstoffnamen ihre Herkunft zu verschleiern.

Um hier wieder einfache und gesunde Verhältnisse zu schaffen, bildete sich vor einigen Jahren auf Veranlassung der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren in München jene in der Einleitung erwähnte Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien, deren Mitglieder den Kreisen der Produzenten, Konsumenten und Chemiker angehören. Sie ist also nach dem Grundsatze der Parität der Interessenten zusammengesetzt und macht es sich u. a. zur Aufgabe, die gegenwärtige Nomenklatur der Anstrichfarben einer Revision zu unterziehen zu dem Zwecke, sie zu vereinfachen.

Die zur Verbesserung der Nomenklatur der Farben und sonstigen Malmaterialien notwendig erscheinenden Maßnahmen wurden auf dem I. Kongresse der genannten Kommission, der in München am 21. Juni 1905 stattfand, in folgenden Leitsätzen bekannt gegeben:

1. Farben, Bindemittel und Lacke können ebenso wie in früherer Zeit auch heute noch rein hergestellt und geliefert werden, wenn der entsprechende Preis dafür angelegt wird.

2. Alle Farben, Bindemittel und Lacke gelten als rein, wenn nicht eine entsprechende Bezeichnung die Nichtreinheit deutlich erkennbar macht. Es sollen die Begriffe „Reinheit“, „Echtheit“ und „Fälschung“ definiert werden.

3. Für einzelne Zweige der Dekorationsmalerei, sowie für Lackier- und Anstreichzwecke sind auch durch Mischung erzeugte, sowie mit Füllmaterialien versehene bezw. verschnittene und auch geschönte Farben notwendig. Um den Unterschied zwischen den reinen, den gemischten und gefüllten bezw. verschnittenen und geschönten Farben dem Besteller zur Kenntnis zu bringen, sind letztere als Misch- oder Verschnitt- bezw. geschönte Farben usw. auch ohne Verlangen der Besteller zu bezeichnen.

Für gemischte, verschnittene und geschönte Farbstoffe dürfen die Namen der altbekannten echten und reinen Maler- und Anstrichfarben, wie Zinnober, Kobaltblau, Pariserblau usw., unter keinen Umständen verwendet werden. Die betreffenden Farben sind als Imitationen oder mit Phantasienamen zu bezeichnen.

4. Die Aufstellung einer Normalfarbenskala für Malerinnungen und -verbände ist unbedingt notwendig und sofort in die Wege zu leiten.

Die seinerzeit von A. W. Keim aufgestellte und von der Deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren e. V. in München, bezw. vom ersten Kongresse für

Maltechnik in München 1893 angenommene und revidierte Normalfarbenskala soll den gegenwärtigen Arbeiten als Grundlage dienen, revidiert und ergänzt werden.

5. Es ist eine Liste sämtlicher, in der Mal- und Anstrichtechnik bisher verwendeter Farben und Rohmaterialien aufzustellen. (Diese Liste wird sich zum Deutschen Farbenbuche verdichten.)

Zu den drei ersten Leitsätzen wurden auf der 1. Sitzung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien, die am 29. Juni 1906 in Nürnberg stattfand, folgende erläuternde Zusätze gegeben:

1. Die Kommission erklärt, daß die Namen der alten Mal- und Anstrichfarbstoffe, wie z. B. Bleiweiß, Chromgelb, Chromoxydgrün, Kobaltblau usw., unter keinen Umständen für andere Farbstoffe oder für Ersatzmittel und Surrogate, bezw. als Phantasienamen verwendet werden dürfen. 2. Alle Mal- und Anstrich-Farbstoffe des Handels, welche nicht mit Phantasiebezeichnungen versehen sind, also die Namen der alten echten Farbstoffe tragen, und bei denen nicht klar und bestimmt angegeben ist, daß sie gemischt, verschnitten oder geschönt sind, sind als technisch rein zu betrachten und zu liefern und werden im anderen Falle als nicht rein und echt bezw. gefälscht bewertet. 3. Alle Mischfarben sind mit „M" als Mischfarben, die Verschnittfarben mit „V" als Verschnittfarben und die geschönten Farben mit „S" als geschönt in den Preislisten, Fakturen und auf Etiketten deutlich zu kennzeichnen. Bei den Verschnittfarben ist der Gehalt der Farbe und des Verschnittes in Proz. anzugeben. Ebenso ist die Qualität des Verschnittmittels, ob Schwerspat, Gips oder Kreide usw., anzugeben.

Eine Reihe von Firmen hat in den Preislisten diesen Vorschlägen bereits Rechnung getragen. Der Zentralverband der Farben- und Lackfabrikanten und -Händler Süddeutschlands hat in der Sitzung vom 3. Januar 1908 erklärt, im Prinzipe auf die in den Malerkongressen zu München, Nürnberg und Hannover gefaßten Beschlüsse einzugehen, soweit dieselben bis jetzt durchführbar sind.

Auf der Sitzung der Kommission am 2. September 1907 in Hannover wurden obige Leitsätze zur Beratung gestellt und folgende Resolutionen angenommen:

1. „Es steht auf Grund der Sach- und Rechtslage fest, daß die herkömmlichen und verkehrsüblichen, zweifellos eine bestimmte Substanz bezeichnenden Namen der Farb- und Malmaterialien unter keinen Umständen für andere Farbstoffe, Ersatzmittel bezw. als Phantasie- oder Qualitätsbezeichnungen verwendet werden dürfen."

2. „Es steht ferner fest, daß die herkömmlich und zweifellos eine Sach- oder Substanzbezeichnung tragenden Farbstoffe

und Malmaterialien als rein und echt zu betrachten sind, wenn nicht klar und bestimmt angegeben wird, daß sie gemischt, verschnitten oder geschönt sind."

3. „Es erscheint im Interesse aller beteiligten Kreise, der Produktion, des Handels und der Konsumtion geboten, zwecks Einführung einer einheitlichen, allgemein bekannten und praktisch verwertbaren Nomenklatur alle Mischfarben mit M, alle Verschnittfarben mit V und alle geschönten Farben mit S zu bezeichnen."

Um diesen Beschlüssen allgemeine Anerkennung zu verschaffen, war es notwendig, zunächst die darin vorkommenden Qualitätsbegriffe zu definieren. Diese Aufgabe wurde der Farbenbuchkommission zugewiesen. Sie definierte in ihren Satzungen in Hannover am 1. September 1907 und in München am 14. und 15. August 1908 folgende

Wichtigste Reinheits- und Echtheitsbegriffe bei Malerfarben.

1. **Rein** ist ein Farbstoff, wenn er keine unzulässigen Mengen fremder Bestandteile enthält.

Über die zulässigen Mengen von Verunreinigungen wird der Abschnitt 3 des ersten Teiles des deutschen Farbenbuches nähere Aufschlüsse geben.

2. **Chemische Reinheit**, d. h. absolute Abwesenheit fremder Beimengungen kann von keinem fabrikatorisch oder bergmännisch gewonnenen Farbstoff verlangt werden. „Alle reinen Farbstoffe sind technisch rein.

Hierzu ist zu bemerken, daß ein Farbstoff dann chemisch rein ist, wenn er keine durch die gegenwärtigen Methoden der analytischen Chemie nachweisbaren Mengen fremder Stoffe enthält. Fabrikatorisch hergestellte Farbstoffe enthalten zumeist geringe Mengen der bei der Herstellung angewendeten Stoffe als in den meisten Fällen unschädlicher Beimengungen.

Als schädliche derartige Verunreinigungen sind zu betrachten: Freier Schwefel oder Schwefelalkalien bei künstlichem Zinnober und Kadmiumgelb; Bleizucker im Bleiweiß usw.

3. **Echtheit**. Bei der Festlegung dieses Begriffes wurde konstatiert, daß er heutzutage in zweierlei Bedeutung angewandt wird. Nämlich als echt im chemischen oder wissenschaftlichen Sinne und als echt im technischen Sinne. Es wurden folgende Definitionen aufgestellt:

a) „Echt im wissenschaftlichen Sinne" ist ein Farbstoff, wenn er aus den Bestandteilen besteht, die gemäß seiner Bezeichnueg als vorhanden vorausgesetzt werden müssen.

b) „Echt im technischen Sinne" ist ein Farbstoff, wenn er sich den Stoffen gegenüber, mit welchen er bei seiner Verwendung in Berührung kommt, als genügend beständig erweist.

Der Begriff „echt“ im technischen Sinne ist daher gleichbedeutend mit den Begriffen beständig, widerstandsfähig. Es fallen hierunter demnach die Begriffe: Lichtechtheit, Luftechtheit (Wetterechtheit), Naturechtheit, Wasser-, Sprit-, Öl-, Kalkechtheit (Kalkfarbe), Alkali- und Säurebeständigkeit usw.

Es wurden diesbezüglich folgende Definitionen festgelegt:

4. Unter **Lichtechtheit** versteht man die relative Beständigkeit der Farbstoffe gegenüber den Einwirkungen des Sonnenlichtes (und der künstlichen Lichtarten).

5. Unter **Luftechtheit** (Wetterechtheit) versteht man die relative Widerstandsfähigkeit eines Farbstoffes gegen die Einflüsse der Atmosphäre.

6. **Naturecht** ist ein Farbstoff, wenn er so wie die Natur ihn bietet, d. h. ohne Zusätze verkauft wird.

Hierbei ist zu bemerken, daß durch die bei Erdfarben notwendigen Aufbereitungsarbeiten, wie Pochen, Schlämmen, Rösten, Glühen usw. der Begriff Naturechtheit nicht irritiert wird.

7. Unter **Kalkechtheit** eines Farbstoffes versteht man seine chemische Indifferenz gegenüber völlig gelöschtem kieselsäurearmem Kalk, die sich im Stehenbleiben der Nuance in diesem äußert.

7a. „Kalkfarben“ sind Farben, welche kalkecht sind und den übrigen Bedingungen einer licht- und wetterechten Farbe entsprechen.

Hierzu sind folgende Erklärungen nötig: Eine Farbe, die im Kalke steht, d. h. die Nuance verändert, ist zwar kalkecht, muß aber nicht in allen Fällen eine brauchbare Kalkfarbe sein. Diese müssen außerdem nach dem Abbinden noch luft- und bezw. wetterecht sein, da Kalktünchen und Kalk- bezw. Freskomalereien vielfach im Freien befindlich sind. So ist z. B. Krapplack zwar kalkecht aber keine Kalkfarbe. Das gleiche gilt für andere organische Farbstoffe. Es gibt ferner eine Reihe kalkunechter anorganischer Farbstoffe und solcher, die zwar kalkecht, aber keine Kalkfarben sind, wie Zinnober, bestimmte Sorten von Kadmiumgelb usw. (Näheres im 15. Kapitel: Gelöschter Kalk als Bindemittel.)

Es ist ferner hervorzuheben, daß die Kalkechtheit gewisser Farben von der Beschaffenheit des verwendeten Kalkes abhängt. Kieselsäurereiche Kalke haben die Eigenschaft, sich mit einigen Farbstoffen zu andersfarbigen oder ungefärbten Verbindungen chemisch zu vereinigen. So ist vom Ultramarin bekannt, daß er in solchen Kalken die Nuance nicht beibehält. Es gilt daher die Definition für Kalkechtheit strenggenommen nur für kieselsäurefreien Kalk. (Über kalkechte und kalkunechte Farben vgl. 15. Kapitel.)

8. **Ölecht** ist ein im doppelfarbigen Aufstrich verwendeter Farbstoff, wenn er in den in der Ölfarbentechnik benutzten fetten und ätherischen Ölen unlöslich ist; durch diese oder ihre Oxydationsprodukte nicht im Tone verändert wird; die Konsistenz der mit den Ölen hergestellten Mischungen

nicht erheblich verändert, noch das Trocknen der betr. Bindemittel verzögert.

8a. „Lackbeständige Farben“ sind solche, welche in freie Harzsäuren irgendwelcher Art enthaltenden Lacken oder Firnissen weder eindicken noch ausbluten.

Erläuterungen hierzu werden in den Kapiteln 4: Durchschlagende Farbstoffe, 13: Teerfarbstoffe und 30: Über das Hartwerden der Ölfarben gegeben.

9. **Wasserecht** ist ein Farbstoff, wenn er in Wasser unlöslich ist. (Näheres hierüber siehe im 4. Kapitel unter Wasserechtheit und wässerige Lösungen.)

10. **Fälschung** liegt vor, wenn ein Farbstoff ganz oder teilweise nicht echt im chemischen Sinne ist, d. h. wenn er die durch die Art seiner Deklarierung festgelegte und als vorhanden anzunehmende chemische Zusammensetzung gar nicht oder nicht völlig besitzt.

So muß z. B. ein als Pariserblau deklarierter Farbstoff Ferrocyaneisen sein. Erweist er sich bei der chemischen Analyse als der Tonerdelack eines blauen Teerfarbstoffes, so liegt Fälschung vor, da er die durch die Art seiner Deklarierung festgelegte chemische Zusammensetzung nicht besitzt.

Jene Fälle, in welchen ein Farbstoff die durch seinen Namen gekennzeichnete Zusammensetzung nur teilweise besitzt, beziehen sich auf die Vornahme der Mischung, Verschneidung eines Farbstoffes mit einem weißen Füllstoff oder Verschnittmittel, durch welches sein Ton aufgehellt oder seine ursprüngliche optische Wirkung verändert (Verwandlung einer Lasurfarbe in eine Deckfarbe) wird. Die Vornahme derartiger Operationen findet entweder zur Erreichung des letzteren Zweckes statt oder, wie in den meisten Fällen, um billigere Sorten herzustellen.

Ist die Vornahme der Verschneidung eines Farbstoffes auf irgend eine Weise kenntlich gemacht, wie durch Annahme des Beschlusses No. 3 der Versammlung in Hannover, also durch Zusatz des Buchstabens (V) zum Namen des betr. Farbstoffes, so entfällt jede Erörterung über die Frage Verfälschung.

Bis zur allgemeinen Annahme dieses Beschlusses ist zur Feststellung der Tatsache der unzulässigen Verschneidung eines Farbstoffes jeweils die Absicht der Fälschung nachzuweisen. Diese ist gegeben: 1. wenn die Namengebung irreführend ist; 2. wenn der Preis der Ware nicht ihrem Werte entspricht; 3. wenn bei der Herstellung der Verschnittsorte Operationen angewendet sind, die die Täuschung der Konsumenten über den Wert der Ware bezwecken. Derartige Manipulationen werden häufig vorgenommen und sind u. a. folgender Art: Der technisch reine Farbstoff z. B. ein Chromgrün wird mit einer so großen Menge Spat usw. verschnitten, daß der bekannte Ton desselben in bedeutendem Maße abgeschwächt wird. Um diese Verschnittfarbe im Tone tiefer zu stimmen, d. h. sie für technisch rein oder gehaltvoller gelten zu lassen und demgemäß höhere Preise zu

erzielen, werden Zusätze gemacht, die das durch den Füllstoff zerstreut reflektierte Licht teilweise wegnehmen und so eine größere Tonstärke der Verschnittfarbe vortäuschen. Man wendet hierzu u. a. Glyzerin, Paraffinöle usw. an. Durch Konstatierung des Vorhandenseins derartiger Zusätze neben Füllmaterial ist im Zusammenhalt mit unstimmiger Namengebung und zu hoher Preislage der Ware die Absicht des Betruges erwiesen.

Gerade diese Art von Operationen zu ungunsten des Käufers hat in Konsumentenkreisen berechtigte Erbitterung hervorgerufen und veranlaßt, daß von dieser Seite auch in manchen ganz anders gelagerten Fällen Fälschung angenommen wird. Es fallen diese Reate nicht der Großproduktion zur Last, sondern gewissen Zwischenstellen zwischen dieser und den Konsumenten, die auch in den Reihen der soliden Händlerschaft nicht zu suchen sind.

Es ist ersichtlich, daß die hier geschilderten Verhältnisse hauptsächlich zur Benachteiligung des Anstreicher- und Lackierergewerbes, sowie der Dekorationsmalerei führten, während sie bei den Künstlerfarben größeren Umfang nicht erreichen.

Der weiteren Ausdehnung dieser Praxis kann durch allgemeine Annahme des Zusatzbuchstabens (V) bei Verschnittfarben wirksam vorgebeugt werden.

Heutzutage wendet man zur Deklarierung eines Farbstoffes als Verschnittmarke im wesentlichen zwei Methoden an:

1. Die Namengebung, d. h. man bezeichnet die Verschnitt- oder Beisorte mit einem anderen Namen als der des technisch reinen Farbstoffes ist. Diese Methode findet hauptsächlich zur Bezeichnung der für gewerbliche Zwecke dienenden Verschnittsorten von Bleiweiß mit Spat statt. Hiernach bezeichnen Namen wie: Venetianer-, Holländer-, Hamburger Weiß drei Sorten von Verschnittbleiweiß mit verschiedenen Gehalten an Spat.

2. Durch Zusätze zum Namen des technisch reinen Farbstoffes, wie Prima, Secunda, Zahlen, Buchstaben usw. Diese Methode ist besser als erstere, weil sie Zweifel seitens des Konsumenten ausschließt.

Außerdem wird vielfach geäußert, daß schon die niedrige Preislage einer Ware sie als Verschnitt kennzeichne. Dieses Argument kann in Anbetracht der vorher erwähnten Mißstände nicht als bindend anerkannt werden. Außerdem sind die Preislagen der Farben nicht allen Konsumenten derart genau bekannt, daß hierdurch Irrtümer ausgsschlossen werden und endlich kommen zeitweise abnorm billige Preise für technisch reine Materialien vor, die dann in anderen Fällen irreführend wirken können.

11. Unter **Schönung** versteht man den Zusatz eines fremden anorganischen oder organischen bunten Farbstoffes zu natürlichen oder künstlichen Farbstoffen. Der Zusatz ist gemacht, um eine schönere Nuance der Farben zu erzielen [1]).

Näheres über Vornahme und Nachweis von Schönungen siehe im 4. Kap.

---

1) Ausnahmen vgl. unter „Chromocker".

Festlegung von Definitionen über Qualitätsbezeichnungen bei Malerfarbstoffen.

Die nächste Aufgabe der Farbenbuchkommission war die Einteilung der Farbstoffe in Gruppen, um die Übersicht über das vorhandene Material zu erleichtern. Hierzu kann von zwei Gesichtspunkten ausgegangen werden, indem die Einteilung 1. wissenschaftlich nach den stofflichen Unterschieden und 2. technisch nach den Qualitätsunterschieden vorgenommen wird.

Hiernach ergibt sich zunächst zu 1. die Einteilung in:

A. Anorganische oder mineralische Farbstoffe.

1. natürliche Erd- und Mineralfarben.
2. künstliche anorganische oder Mineralfarben.

B. Organische Farbstoffe.

1. natürliche aus dem Pflanzen- und Tierreiche.
2. künstliche, Teerfarbstoffe.

Die ersten praktischen Erfolge zur Lösung der Aufgabe der Vereinfachung der Nomenklatur der Farben werden indessen durch Einteilung der Farbstoffe nach dem technischen Gesichtspunkte der Qualitätsunterschiede zu erzielen sein. Es hat deshalb die Farbenbuchkommission, um die Handhabung der obengenannten Leitsätze zu erleichtern, zunächst nachfolgende Definitionen von Qualitätsbegriffen vorgeschlagen, die auf ihrer Sitzung vom 14. und 15. Aug. 1908 in München zu Resolutionen erhoben wurden:

1. **Grundfarbstoffe** nennt man solche technisch reine, also weder verschnittene, noch geschönte, echte natürliche oder künstliche Farbstoffe bekannter chemischer Zusammensetzung, deren Farbton nicht durch mechanische Mischung aus zwei oder mehreren Farbstoffen erhalten werden kann, sondern durch die Art der natürlichen Bildung oder der Fabrikation bedingt ist.

2. **Mischfarbstoffe** sind solche Farbstoffe, welche durch mechanische Mischung gleicher oder verschiedener Mengen zweier oder mehrerer Grundfarben ohne weitere Zusätze hergestellt sind. Beispiele: die Chromgrüne, Zinkgrüne, grünen Zinnober sind Mischungen aus Chromgelb bezw. Zinkgelb mit Pariserblau.

3. Unter **Verschnittfarben** versteht man mechanische Mischungen von technisch reinen Grund- oder Mischfarbstoffen mit verdünnenden, nicht buntfarbigen Zusätzen (Verschnittmitteln, Füllstoffen), wie Kreide, Spat, Ton, Gips usw., welche entweder zu dem Zwecke hergestellt werden, um eine Reihe von helleren Nuancen eines sattfarbigen Farbstoffes zu erzielen, oder um eine teure Farbe zu verbilligen und sie der gewerblichen Verwendung leichter zuzuführen, oder aber, um nach Muster liefern zu können.

Zur ersten Gruppe gehören die Verschnittfarben von Chromgrün, die unter Nuancebezeichnungen und Phantasienamen gehandelt

werden, dann die verschnittenen Kobaltgrüne, die sogen. Permanentgrüne, und endlich die Viktoriagrüne, verschnittene Zinkgrüne. Zur zweiten gehören die Verschnittmarken von Bleiweiß usw. mit Spat, welche z. Z. mit dem Namen Venetianerweiß, Holländerweiß, Hamburgerweiß sich im Handel befinden. Nach Vorschlag der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren sollen diese Verschnittfarben bekannter einfacher Farbstoffe nicht mit Phantasienamen belegt werden, sondern den Namen desjenigen Farbstoffes tragen, aus dem man sie durch Zusatz von Verschnittmitteln herstellt und durch ein dem Namen nachgesetztes „V" (Verschnitt) gekennzeichnet werden. Es würde dadurch die Zahl der Synonyma für ein und denselben Farbstoff, sowie der Phantasienamen wesentlich verringert werden,

4. **Substratfarbstoffe** nennt man jene künstlichen Farbstoffe, bei deren Herstellung, um die verlangte Nuance bezw. sonstige Qualität zu erhalten, ein weißer Füllstoff verwendet werden muß.

Hierzu ist zu bemerken, daß der Begriff Substratfarbstoffe neu eingeführt wurde, um damit jene Farbstoffe zu bezeichnen, über deren Herstellung von seiten mancher Konsumenten z. Z. noch vielfach unrichtige Anschauungen herrschen, derart, daß angenommen wird, die in diesen Farben vorhandenen weißen Unterlagen seien willkürliche Zutaten, also Fälschungen.

Hierzu gehören z. Z. von den anorganischen Farbstoffen Ultramarin, Kobaltblau, die hellsten Sorten von Chromgelb, Cadmiumgelb zitron und hell, sowie Cadmiumrot. Diese Farbstoffe sind also keine Grundfarbstoffe, sondern enthalten weiße Stoffe, auf welchen der Farbstoff in feinster Verteilung niedergeschlagen ist und erst durch diese Art der Herstellung und durch die aufhellende Wirkung des Verdünnungsmittels in der gewünschten Nuance hergestellt werden kann. Diese Zusätze sind also hier keineswegs willkürlich, sondern notwendig und daher integrierende Bestandteile des betr. Farbstoffes. Man nennt sie Substrate oder Unterlagen.

Natürliche Substratfarben. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Substratfarbstoffe in der Natur weit verbreitet sind; ja daß fast alle Erdfarben zu dieser Klasse gehören. So sind alle Ocker-, Sienaarten, Umbraarten, Rotocker, Bolus, Puzzuolanerde, auch Grünerde solche Farbstoffe, da bei ihnen auf einem weißen Substrat, dem Ton, farbige Stoffe niedergeschlagen sind, wie ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Tonerdehydrat in den gelben Ockern, gemengt mit Manganoxyden in den Umbren, dem Eisenoxyd in den Rotockern usw., Eisenoxydulsilikat in der Grünerde. Durch diese Substrate werden besonders die Ocker erst zu brauchbaren deckenden Farbstoffen, da Tonerde und Eisenoxydhydrat für sich zu körperlos sind, um als solche verwendet werden zu können.

Noch häufiger als bei den Erdfarben und anorganischen Farben kommen diese Substratfarbstoffe unter den organischen Farblacken vor. Ein Beispiel hierfür sind die rosa Krapplacke. Sie enthalten

als Substrat Tonerdehydrat, durch welches erst die Nuance dieser Lacke und ihre starke Lasurwirkung erzielt wird, da man einen lasierenden rosa Krapplack nicht durch Mischen von hochrotem Krapplack mit Bleiweiß oder Zinkweiß erhalten kann. Die weiteste Anwendung findet die Praxis, organische Farbstoffe auf Substraten, wie Tonerdehydrat, Kieselsäurehydrat, Kreide, Ton, Spat usw. niederzuschlagen, in der Herstellung der in der Papierfabrikation, im Buchdruck, in der Tapetenfabrikation sowie der Anstreicherei und Lackiererei verwendeten Teerfarbstofflacke.

Die Mehrzahl der in der Anstrichtechnik verwendeten Teerfarben sind daher Substratfarbstoffe, da sie an sich teils wegen ihrer Körperlosigkeit, teils um der Überfärbung vorzubeugen, eines Substrates bedürfen, um zu verwendbaren Körper- und deckenden Anstrichfarben zu werden.

Es ist hier Aufgabe der Konsumenten, sich gerade über derartige Fälle richtig zu informieren, damit künftig das so notwendige Vertrauen zwischen Produzenten und Abnehmern in der Farbenbranche hergestellt wird. Auch hier kann der Unterricht segensreich wirken.

5. **Surrogate oder Ersatzfarbstoffe** nennt man solche Farbstoffe, welche an Stelle eines bereits im Handel befindlichen Farbstoffes meist zu niedrigeren Preisen zur Verwendung angeboten werden und nicht dieselbe chemische Zusammensetzung wie diese besitzen.

Bezüglich des technischen Wertes solcher Ersatzmittel ist zu bemerken, daß sie nicht die chemischen und im allgemeinen auch nicht alle maltechnischen Eigenschaften ihrer Vorbilder besitzen können und daher nur als Ersatzmittel im bedingten Sinne zu betrachten sind. Dagegen fallen die synthetisch hergestellten, mit den natürlichen Farbstoffen identischen Farbstoffe naturgemäß nicht unter den Begriff „Ersatzfarbstoffe". So ist der synthetische Indigo kein Ersatzfarbstoff für den natürlichen reinen Indigo, sondern ein und derselbe Stoff. Nicht immer ist der hohe Preis eines Farbstoffes maßgebend für die Schaffung eines Ersatzfarbstoffes. Manchmal sind es bestimmte unangenehme Eigenschaften einiger Farbstoffe, welche die Herstellung von Ersatzfarbstoffen wünschenswert machen. So hat neben dem Preise die Eigenschaft des Zinnobers, sich im Lichte zu schwärzen, die Fabrikation der neuesten Zinnoberersatzmittel, wie Signalrot, Litholrot, Helioechtrot usw., aus der Gruppe der Teerfarbstoffe hervorgerufen. In einzelnen Fällen kann es vorkommen, daß der Ersatzfarbstoff den ursprünglichen an Qualität übertrifft und ihn daher langsam verdrängt. Dann besteht kein Grund mehr, ihn Ersatzfarbstoff zu benennen und er wird sich unter seinem eigenen Namen einbürgern. Ein Beispiel für solche, zur Zeit noch seltene Fälle ist der künstliche Alizarinlack aus reinem Alizarin, der jetzt den hochroten Wurzelkrapplack fast völlig verdrängt hat, da er lichtechter ist als dieser zumeist zu sein pflegt und sonst alle seine guten Eigenschaften besitzt. Ein zweites Beispiel dieser Art ist der synthetische Indigo, der chemisch und maltechnisch dasselbe ist, wie

der sogen. natürliche Indigo, technisch reiner als manche Sorten dieses letzteren ist und daher auch reinere Nuance hat.

6. **Stoff- oder Substanzbezeichnungen** sind jene Farbstoffnamen, aus welchen die chemische Zusammensetzung eines Farbstoffes unzweifelhaft oder andeutungsweise (Vulgärnamen) hervorgeht.

Demgemäß wären die wissenschaftlichen Bezeichnungen die besten Stoffbezeichnungen. Bei dem allgemeinen gegenwärtigen Stande chemischer Kenntnisse bei Konsumenten ist eine derartige Nomenklatur, auch wenn sie einfache Namen böte, nicht durchzuführen. Es verbietet indes die Länge und Kompliziertheit der meisten derartigen wissenschaftlichen Namen ihre allgemeine Einführung im Handel mit Farbstoffen von selbst. Man hat daher z. B. bei Teerfarbstoffen mit Recht längst einfachere Namen aus der Reihe der Ursprungs-, Herkunft-, Nuance-, Vulgär- und Phantasiebezeichnungen eingeführt. Eine feste Grundlage für die künftige Nomenklatur der Farbstoffe bilden dagegen die alten historischen Namen derselben, weil mit denselben heutzutage der Fabrikant und Händler fast ausnahmslos, teilweise aber auch schon der Konsument die chemische Zusammensetzung derselben gedanklich verbindet. Es sind dies Namen wie Zinnober, Mennige, Bleiweiß, Ultramarin, Krapplack, Cadmiumgelb usw. Diese Bezeichnungen können heutzutage fast allgemein als Stoff- bezw. Substanz- oder Ursprungsbezeichnungen gelten und werden manchmal auch Vulgärbezeichnungen genannt, weil ihre Bedeutung heute fast allgemein bekannt ist.

Daß dies nicht immer so war, zeigt das Studium der Geschichte der Chemie und Maltechnik. Lehrreich ist in dieser Hinsicht u. a. das Wort Zinnober[1]). Theophrastus (etwa 300 v. Chr.) nennt ihn nach seiner Sanskrit-Bezeichnung Kinnabari und erwähnt, daß er in Spanien und Kolchis vorkomme. Es gebe aber auch einen künstlichen Farbstoff dieser Art, der aus Ephesus stamme. Dioskurides (etwa 100 n. Chr.) kennt die Gewinnung von Quecksilber aus Kinnabari, wodurch festgestellt ist, daß das mit diesem Namen bezeichnete rote Mineral der Zinnober, also rotes Schwefelquecksilber war. Das Wort Kinnabari war daher um diese Zeit schon Stoff- oder Substanzbezeichnung, weil mit diesem Namen sein Gehalt an der Substanz Quecksilber gedanklich verbunden werden konnte. Es erwähnt aber schon Dioskurides, daß man mit dem gleichen Namen auch das Drachenblut bezeichnete. Außerdem gibt er an, daß viele glauben, das Ammion sei dasselbe wie Kinnabari. Die Beschreibung der Gewinnung des ersteren läßt schließen, daß es Mennige, ein Oxyd des Bleies, war. Zu Plinius d. J. Zeiten war es bereits allgemein üblich geworden, unter dem Worte Cinnabari auch Drachenblut zu verstehen. Man hat also hier die frühzeitige Übertragung von Substanznamen auf Surrogate. Das früher als Kinnabari bezeichnete rote Schwefelquecksilber wurde nun Minium genannt, wahrscheinlich die latinisierte und korrumpierte

---

1) Vgl. Kopp, Geschichte der Chemie. Braunschweig 1844—47; 4 Bde.

Form von Ammion. Dieses aber, die Mennige, wurde frühzeitig an Stelle von Zinnober verwendet. Die so verschiedenen Angaben aus dem Altertum und frühen Mittelalter über den Grad des Schwarzwerdens des Zinnobers sind wahrscheinlich hierauf zurückzuführen, da Mennige am Lichte ebenfalls und zwar rascher und in derselben Zeit stärker schwarz wird als Zinnober.

Im Altertum nannte man Minium auch künstliche Sandaraca. Der echte Farbstoff dieses Namens war aber das rote Schwefelarsen (Realgar). Im Mittelalter nannte man dann Sandaraca das heute mit diesem Namen bezeichnete Harz, Sandarak. Später kannte der Araber Geber die Zusammensetzung des echten Zinnobers, ebenso Libavius. Albertus Magnus unterschied Mennige von Zinnober und erst von dieser Zeit ab erhielt der alte Name Minium seine jetzige Bedeutung als Substanzbezeichnung für das rote Bleioxyd. Hieraus geht hervor, daß im Altertume und Mittelalter die Verwirrung in der Farbenbenennung keineswegs gering gewesen sein kann, was bei dem damaligen Mangel chemischer Kenntnisse erklärlich ist. Daß aber auch die Anwendung von Surrogaten damals schon weit verbreitet war, geht weiter aus einer Stelle bei Plinius hervor, wo geklagt wird, daß die so zahlreichen neuen Farbstoffe eine Verschlechterung der Maltechnik gebracht hätten, die in der ägyptischen Zeit, in welcher man nur vier Grundfarben kannte, nicht vorhanden gewesen sei. Wie E. Berger berichtet, waren dann im Mittelalter u. a. die Farbwarenhandlungen am Ponte Rialto in Venedig berüchtigt wegen der oft schlechten Qualität ihrer Materialien.

Die heutige Verwirrung in der Nomenklatur der Farben hat ähnliche Ursachen, wie sie damals vorhanden waren. Sie liegen zunächst in dem an sich berechtigten Bestreben, Ersatzstoffe für teure bezw. nicht einwandfreie Farbstoffe und sonstige Malmaterialien zu schaffen und in der alten üblen Gepflogenheit, diesen an Stelle von unzweideutigen Substanz-, Verwendungs- oder Phantasiebezeichnungen die Namen der alten Farbstoffe zu geben. Der Vorschlag der Deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren geht nun, wie eingangs erwähnt, dahin, daß die allgemein verständlichen Substanz- und Ursprungs- oder Vulgärbezeichnungen nur für die bisher damit belegten Farbstoffe Geltung behalten und etwaige für dieselben in den Handel gebrachten, andere chemische Zusammensetzung und daher andere Eigenschaften besitzende Farbstoffe als „Ersatzfarbstoffe“ oder „Imitationen“ zu bezeichneu wären, bezw. andere zu keiner Mißdeutung Anlaß gebende Namen erhalten sollen. Beispiele: 1. Ein Farbstoff, welcher den echten Zinnober ganz ersetzen bezw. für bestimmte Verwendungszwecke an Stelle desselben verwendet werden soll, aber nicht aus Schwefelquecksilber besteht, darf nur mit dem Namen Zinnoberersatz, Zinnoberimitation oder einem nicht irreführenden anderen Namen bezeichnet werden. Namen, wie „Zinnoberrot“ für solche Surrogate sind, da sie die irrtümliche Meinung erwecken können, man habe es mit echtem Zinnober zu tun, strenge zu vermeiden. Sie sind tatsächlich nur Nuancebezeichnungen, würden aber vom Nichtkenner in eine Reihe mit den z. Z.

für echte Farbstoffe geltenden Stoff- und Substanzbezeichnungen wie Kobaltblau usw., gestellt werden. 2. Der Name „Indischgelb" für den echten aus der Piuri hergestellten Lasurfarbstoff für Künstler darf nicht auf Surrogate, wie Naphtholgelblack, nitriertes Orange und Kobaltgelb (Aureolin), übertragen werden, da keiner dieser gelben Farbstoffe die maltechnischen Eigenschaften des echten Indischgelb besitzt. So ist z. B. das Kobaltgelb ein ausgesprochener Deckfarbstoff und kann schon deshalb als Ersatz für die Lasurfarbe Indischgelb überhaupt nicht in Betracht kommen. 3. Der nach dem Schema „Zinnoberrot" gebildete Name „Mumienbraun" für einen braunen Erdfarbstoff ist reine Nuancebezeichnung, verleitet aber den Nichtkenner der Verhältnisse unter Umständen zu der Annahme, er sei Stoffbezeichnung für die Künstlerfarbe Mumie, welche eine ausgesprochene Lasurfarbe darstellt, während der erstere, aus Rußland stammende Name eine deckende und daher für Künstlerzwecke die echte Mumie nicht ersetzende Farbe (gebrannte Grünerde) bezeichnet. Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, wie die künftige Nomenklatur der Ersatzfarbstoffe zu handhaben ist.

7. **Ursprungs- oder Herkunftsbezeichnungen** sind solche, welche über den Fundort von natürlichen Farben, oder über den Ort, von welchem aus sie gehandelt werden oder wurden, oder über den Ort der Fabrikation Aufschluß geben.

Solche sind die Namen: Ägyptische Umbra, Sienaerde, französischer Ocker, chinesischer Zinnober usw. Diese Art der Bezeichnung und Unterscheidung der Farbstoffe nach der Herkunft war im Altertum schon üblich. So unterschied man attischen, skytischen, gallischen (wie heute französischen) und lydischen Ocker (ochra); ferner unter den roten Erdfarben oder Sinopiaarten eine pontische und lemnische (die terra sigillata der Römer) und eine afrikanische. Man nannte ferner Armenium eine aus Armenien kommende, rote Erdfarbe (roter Bolus), Syricum eine syrische rote, Melinum eine weiße Erdfarbe, die auf der Insel Melos vorkam. Es ist indes zu bemerken, daß eine Reihe dieser zweifellosen Herkunftsbezeichnungen im Laufe der Zeit eine Umwertung in Nuance-, Qualitäts- ja Substanzbezeichnungen erfahren hat, da man später die ursprüngliche Bedeutung dieser Namen nicht mehr verstand. Ein typisches Beispiel für solche Umwandlung ist der Name Indigo, der im römischen Altertum Indicum (color Indicus) hieß und nichts weiter bedeutete, als einen blauen Farbstoff aus Indien. Heutzutage versteht man unter Indigo einen blauen Pflanzenfarbstoff von bekannter Zusammensetzung und mit bestimmten Färbeeigenschaften, ohne noch an seine Herkunft, d. h. ohne mehr daran zu denken, daß sein Name eigentlich eine Herkunftsbezeichnung ist. Derselbe Vorgang vollzieht sich heute noch, wenn sich neue Fundorte für altbekannte Naturprodukte bestimmter Gegenden finden. So gibt es in Deutschland usw. gelbe Erdfarben, welche die maltechnischen Eigenschaften und die Zusammensetzung der italienischen Erde von Siena besitzen. Sie werden daher ebenfalls als Sienaerden bezeichnet,

weil man diesen Namen im Laufe der Zeit auch als Nuance- bezw. Qualitätsbezeichnung zu gebrauchen sich gewöhnt hat. Der richtige Qualitätsname wäre hier z. B. „Deutsche Siena". Einen künstlichen, nicht in China hergestellten Zinnober wird man dagegen nicht ebenso als chinesischen bezeichnen dürfen, wenn bei diesem Kunstprodukte die Herkunftsbezeichnung heute nebenbei noch den Sinn von Qualitätsbezeichnung beibehalten, also den Grad der Güte bezeichnen soll. Es sind also die Bezeichnungen Sienaerde und chinesischer Zinnober zur Zeit für Ersatzprodukte anderer als durch den Namen bezeichneter Herkunft verschieden zu beurteilen. Man hat in solchen Fällen jeweils zu unterscheiden, ob sie gegenwärtig zu recht bestehen oder nicht. Anscheinende heutige Herkunftsbezeichnungen, wie der Name „Bergzinnober", fallen nicht unter die hier erörterten Gesichtspunkte. Es kann wirklicher Bergzinnober, d. h. das Mineral Zinnober, weder in Bezug auf technische Reinheit, da er Gangart enthält, noch hinsichtlich des Farbtones mit den besten Sorten des künstlichen, trocken hergestellten Zinnobers konkurrieren. Die Richtigkeit der Annahme, Bergzinnober sei im Lichte haltbarer, als die besten künstlichen, auf trockenem Wege hergestellten Zinnober, ist nicht erwiesen. Außerdem wird der Bergzinnober jetzt durch Sublimation gereinigt und ist dann identisch mit dem auf trockenem Wege hergestellten künstlichen Zinnober. Der Name Bergzinnober hat also jetzt keine aktuelle Bedeutung mehr.

Eine größere Reihe alter Farbstoffnamen, wie Kremserweiß, Pariserblau, Bremergrün, Englisch-Rot, Russisch-Grün, Schweinfurter Grün, Wiener Lack usw., sind ebenfalls heutzutage nur mehr scheinbar Herkunftsbezeichnungen, in Wirklichkeit zu Nuance- oder Qualitäts- und sogar Substanzbezeichnungen geworden. Dagegen sind Namen von Naturfarbstoffen. wie cyprische Umbra, Veroneser Erde, Kaadener Grün, böhmische Grünerde, polnische Grünerde usw., auch heute noch Herkunftsbezeichnungen, mit welchen gedenklich eine bestimmte Qualität der betr. Farbstoffe verbunden wird.

> 8. **Qualitätsbezeichnungen** sind solche Farbstoffnamen, welche über die Zusammensetzung und Herstellung der Farbstoffe zwar keine bestimmte Auskunft geben, mit welchen aber bestimmte maltechnische Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten gedanklich verbunden werden.

So sind die Namen Deck- und Lasurfarbe reine und typische allgemeine Qualitätsbezeichnungen. Verwandt damit sind die Verwendungsbezeichnungen, welche die Verwendungsart der betr. Farbe angeben, wie Kalkgrün, Kalkrot, Kalkgelb, Signalrot, Hausrot, Ölblau usw.

> 9. **Nuancebezeichnungen** sind solche Namen, welche die Ähnlichkeit des Farbtones eines Farbstoffes mit in der Natur vorkommenden farbigen Stoffen oder Gegenständen ausdrücken.

Hierher gehört die Bezeichnung Malachitgrün für einen grünen Teerfarbstoff, ferner die Namen Resedagrün, Laubgrün, Maigrün,

Ahorngrün, Papageigrün, Cölinblau, Türkisblau usw. Diese Farbstoffe sind naturgemäß gleichzeitig Misch- und Verschnittfarben.

10. **Phantasienamen** sind Benennungen von Farbstoffen, die über Herkunft, Fabrikation und Zusammensetzung keinerlei Aufschlüsse geben.

Diese Bezeichnungen kommen besonders bei Teerfarbstoffen in größter Anzahl vor und haben neben den Verwendungs- und Nuancebezeichnungen meist den Zweck, das Fabrikationsgeheimnis zu wahren (geschützte Namen). Eine Reihe heutiger Phantasiebezeichnungen wird indessen, sobald sich die betr. Farbstoffe einmal in die Praxis eingeführt haben und dadurch ihre maltechnischen Eigenschaften bekannt geworden sind, bei den Konsumenten sich im Laufe der Zeit von selbst zu Verwendungs- und dann zu Qualitätsbezeichnungen umwerten, dann, sobald ihre Zusammensetzung auch beim Konsumenten bekannt geworden ist, auch diesen schließlich zu Stoff- bezw. Substanzbezeichnungen werden, und dies um so rascher, je eher der eine Zweck der Bestrebungen zur Förderung rationeller Malverfahren erreicht wird, nämlich die Vertiefung der Materialienkunde durch Verbreitung von naturwissenschaftlichen Kenntnissen in diesen Kreisen.

Synonyma. Größte Verwirrung verbreitet im Farbenhandel die Gepflogenheit, ein und denselben Farbstoff mit verschiedenen Namen zu belegen, wodurch scheinbar ebensoviele neue Farbstoffe entstehen, als Namen ausgegeben werden. Es ist hier allerdings darauf hinzuweisen, daß bei Konsumenten vielfach diese Farbstoffsynonyma mit den Namen von Beisorten verwechselt werden. So findet man sogar in Lehrbüchern Namen wie Venetianerweiß, Holländerweiß, Schieferweiß usw., als Synonyma für Bleiweiß aufgeführt, während sie tatsächlich Beisorten (Verschnittsorten) oder besondere Abarten des reinen Bleiweißes bezeichnen. Immerhin bleiben auch nach Abzug dieser bei anderen Farbstoffen noch so viele unnötige Synonyma übrig, daß es angezeigt erscheint, auch hier Vereinfachung eintreten zu lassen. So kommt der Farbstoff Kobaltblau noch unter dem Namen Thénardsblau (nach dem Erfinder), Azurblau, Kaiserblau, Königsblau, Kobaltultramarin vor. Letzterer Name ist sehr schlecht gewählt, da er den Anschein erweckt, es handle sich um einen Farbstoff von der Zusammensetzung des Ultramarins, der Kobalt enthält. Für reines Pariserblau kennt man die Synonyma Miloriblau, Neublau, Sächsischblau, Ölblau, Mineralblau, Erlangerblau, Zwickauerblau, Braunschweiger Blau. Namen wie Berliner Blau, Stahlblau, Antwerpenerblau, Wasserblau und Mineralblau sind dagegen keine Synonyma für Pariserblau, sondern bezeichnen Beisorten bezw, besondere Modifikationen des Pariserblaus. Mögen mit obigen Namen auch einige Beisorten von Pariserblau bezeichnet sein, so ist doch hier zugunsten der Verschleierung der Herkunft des Farbstoffes zu viel getan. Bei Schweinfurter Grün führt Mierzynski 50 Synonyma auf, die alle den verwerflichen Zweck erfüllen sollen, die Giftigkeit dieses Farbstoffes zu verschleiern.

Auf der Sitzung vom 15. August 1908 wurde die Farbenbuchkommission mit der Revision derjenigen Farbstoffnamen beauftragt, die als Synonyma vorkommen. Ihre Abschaffung soll in die Wege geleitet werden und zwar derart, daß im Farbenbuche bei jedem Farbstoff neben der Hauptbezeichnung die Synonyma aufgezählt werden. Zu bleiben hätten nur solche Namen, welche eine physikalische bezw. maltechnische, also unzweifelhafte Qualitätsverschiedenheit eines Farbstoffes gegenüber dem Musterfarbstoff bezeichnen bezw. besondere technische Reinheit eines Farbstoffes anzeigen wie Schieferweiß usw.

Geradezu verwirrend wirkt die heutige Farbennomenklatur aber dann, wenn, wie dies sehr oft vorkommt, zwei ganz verschiedene Farbstoffe mit gleichen Namen, wie Kaiserblau, Ölblau usw., bezeichnet werden. Als unzulässig darf man es auch bezeichnen, wenn alte, ganz bestimmte Farbstoffe bezeichnende Namen wie Zinnober dazu verwendet werden, um ganz andere Farben damit zu benennen, wie aus den Namen „grüner Zinnober" und „gelbes Ultramarin" ersichtlich ist. Es gehört eingehende Fachkenntnis dazu, in letzterem Falle zu wissen, daß der aus dem blauen Ultramarin mit Silbersalzen hergestellte gelbe Farbstoff, der nur wissenschaftliche Bedeutung hat, zuerst als gelber Ultramarin bezeichnet wurde, und daß dieser Name also hier ursprünglich Berechtigung hatte. Das heutige chromsaure Barium gelben Ultramarin zu nennen, muß dagegen als ganz ungeeignet bezeichnet werden. Es kommt also hier zu dem Übel der Synonyma noch das der falschen Substanzbezeichnungen. Mit Recht hat E. Berger neuerdings auf diese Verhältnisse hingewiesen und gezeigt. daß selbst Kataloge von Künstlerfarbenfabriken hiervon zur Zeit nicht frei gehalten werden können. Auch in diesen Fällen gibt es zunächst kein besseres Mittel als Aufklärung der Konsumenten. Um endlich die Nomenklatur neuer Farbstoffe den modernen Anforderungen entsprechend zu gestalten, ist nach Beschluß der Farbenbuchkommission vom 15. August 1908 dahin zu wirken, daß bei der Wahl neuer Namen von bestimmten Gesichtspunkten ausgegangen wird, welchen die Absicht zur Vereinfachung der Farbennomenclatur durch Klassifikation der Namen beizutragen zugrunde liegt. Leitender Gedanke ist hierbei, den Farbstoffnamen bei voller Wahrung des Fabrikationsgeheimnisses möglichst das Gepräge von Qualitätsbezeichnungen zu geben. Demgemäß wären die Namen künftiger künstlicher Farbstoffe, nachdem aus obigen Rücksichten Stoff- und Substanzbezeichnungen möglichst vermieden werden, aus der Reihe der Qualitäts- und Verwendungs- und vielleicht auch der Nuancebezeichnungen, keinesfalls aber aus jener der Phantasienamen zu wählen. So sind Verwendungsbezeichnungen, wie Kalkgrün, Kalkrot, Kalkgelb usw., entschieden praktischer und zweckdienlicher gewählt, als Namen wie Bismarckbraun, Kongorot usw. Der Vorgang der weiteren Umwertung der Qualitätsbezeichnungen in Stoff- und Substanzbezeichnungen vollzieht sich dann bei Konsumenten, denen es um eingehende Kenntnis ihrer Materialien zu tun ist, ohne Namensänderung im Laufe der Zeit ganz von selbst. Hilfsmittel hierzu, wie allgemein zur Durchführung der

Maßnahmen zur Vereinfachung der älteren Nomenklatur der Farben usw., werden demnächst die Aufstellung rein praktischer Prüfungsmethoden der Farbstoffe sein, wie ich sie in meinem Aufsatze über die Verwendung der Teerfarbstoffe in der Anstrichtechnik vorschlug und außerdem künftige eingehende Belehrung der Konsumenten in bezug auf die Wichtigkeit der wissenschaftlichen Klassifikation der Farbstoffe und die daraus sich ergebenden Qualitätsunterschiede derselben.

Es wurde folgende Definition des Begriffes Synonyma angenommen:

> 11. Unter **Synonyma** (Beinamen) versteht man die verschiedenen neben der Haupt- oder Substanzbezeichnung z. B. noch gebräuchlichen Namen für ein und denselben Farbstoff.

4. Kapitel.

Die allgemeinen Anforderungen, denen ein Malerfarbstoff zu entsprechen hat,

werden im folgenden nach dem Gesichtspunkte zusammengestellt, ob die betr. Eigenschaften auf physikalischem oder chemischem Wege zu erkennen sind:

A. Verhalten der Farbstoffpulver an sich.

Ein Malerfarbstoff muß oder soll sein:

1. Echt im wissenschaftlichen Sinne; sofern er nicht als Ersatzfarbstoff bezeichnet ist; erkennbar auf chemischem Wege,
2. technisch rein, sofern er nicht als Verschnittfarbe deklariert ist; erkennbar auf chemischem Wege,
3. lichtecht: chemische Veränderungen,
4. luftecht: chemische und physikalische Veränderungen,
5. kalkecht: auf chemischem Wege erkennbar,
6. säureecht: d. h. beständig gegen einige in der Luft enthaltene Säuren, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff usw.; chemische Veränderungen,
7. Verträglich in Mischung mit anderen Farbstoff; verträgliche und unverträgliche Farbenmischungen; chemische Veränderungen.

B. Verhalten der Pigmente gegen Bindemittel.

Ein Malerfarbstoff muß ferner sein:

8. wasserecht: physikalische Erscheinung,
9. ölecht: physikalische bezw. chemische Erscheinung.

Eingehende Besprechung einzelner dieser Anforderungen erfolgt bei den betreffenden Farbstoffen, sowie bei der Beschreibung einzelner Malweisen. Im folgenden werden zu einzelnen der aufgestellten Forderungen Erläuterungen gegeben.

Technisch rein: Wie erwähnt enthalten viele im Großbetriebe hergestellte künstliche Mineral- und organische Farbstoffe geringe Mengen der zu ihrer Herstellung verwendeten Ausgangs- bezw. Hilfsmaterialien. Sie sind zwar meist, aber nicht immer unschädlich. Wenn sie in den Bindemitteln löslich sind, können sie entweder durch Auswachsen oder sofern sie farbig sind durch Übertritt in die obersten Schichten des Anstriches schädlich wirken. So die geringsten Mengen nicht verlackter Teerfarbstoffe in Teerfarblacken. Es ist daher auf möglichste Entfernung dieser Beimengungen zu sehen. Bei den künstlichen Zinnobern und Cadmiumgelbfarben kommt freier Schwefel vor, der wie angenommen wird, Mischungen dieser Farben mit Bleiweiß schwärzt. Ferner enthalten die Zinnober häufig geringe Mengen von Schwefelalkalien, die natürlich auf Bleifarben schädlich wirken. Viele Sorten von Bleiweiß enthalten absichtlich zugesetzten oder nicht völlig entfernten Bleizucker. Dieser gibt in Mischung mit Ultramarin, von dem dieses teilweise unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt wird, Anlaß zum Mißfarbigwerden solcher Gemische. Außerdem wächst Bleizucker im Ölbleiweißanstrich aus und zieht Feuchtigkeit an.

Lichtechtheit und Luftechtheit[1]**:** In bezug auf die zerstörende Wirkung des Sonnenlichtes und elektrischen Bogenlichtes usw. auf die Farbstoffe, unterscheiden sich im allgemeinen und von einigen Ausnahmen abgesehen die mineralischen Farben fundamental von jenen pflanzlichen oder tierischen Ursprunges, den organischen Farbstoffen. Die Mehrzahl der Erd- und Mineralfarben ist absolut oder sehr weitgehend, letztere sind nur relativ lichtbeständig. Indessen finden sich in dieser Gruppe relativ sehr beträchtliche Unterschiede in bezug auf die Lichtechtheit einzelner Untergruppen bezw. einiger spezieller Farbstoffe. (Vgl. 13. Kap. Teerfarbstoffe). Die chemische Einwirkung des Lichtes auf Malerfarbstoffe äußert sich in verschiedener Weise. Die meisten verblassen mit oder ohne Änderung des ursprünglichen Tonwertes. Einige wie Zinnober, Mennige usw. dunkeln nach, wieder andere wie die Chromgelb usw. ändern den Ton in braun oder grünlich. Bezüglich der Vornahme von Belichtungsproben ist folgendes zu sagen: Man könnte die Pigmentpulver als solche in Standgläsern oder in dünner Schicht zwischen Glasplatten ausgebreitet dem Lichte aussetzen. Bei Mennige, Cadmiumgelb hell, Zinnober und einigen stark geschönten anorganischen Pigmenten ist diese Methode auch anwendbar. Doch sind die betreffenden Objekte, da sie gegen Erschütterung empfindlich sind, nicht zu längerer Aufbewahrung und zu Demonstrationszwecken geeignet. Man wendet sie daher nur ausnahmsweise an. Besser sind die Methoden, deren

---

[1]) Vgl. A. Eibner: Untersuchungen über die Lichtbeständigkeit von Malerfarbstoffen: Techn. Mitt. f. Malerei XXII, S. 174 (1907).

Anordnung den praktischen Verhältnissen am meisten entspricht. Man reibt hiernach die Farbstoffe mit den üblichen Bindemitteln an, macht dünne Aufstriche auf Glas, Holz, Leinwand oder Papier und belichtet diese. Die Ausführung des Versuches kann so geschehen, daß man die Tafeln halbiert, die eine Hälfte im dunkeln aufbewahrt und die andere belichtet. Nach einer gewissen Zeitdauer werden dann beide Hälften bezüglich des Farbtones miteinander verglichen. Einfacher ist das Verfahren die Aufstriche zur Hälfte mit lichtundurchlässigem Karton zu bedecken und dann zu belichten. Diese Methode hat den Vorteil, daß man an ein und demselben Objekt den ursprünglichen Zustand und die Veränderung durch die Belichtung wahrnimmt und ist daher weit instruktiver und eindrucksvoller als erstere. Um vollkommen exakt zu arbeiten, müßte man jedes zu prüfende Pigment zunächst in Pulverform und dann mit allen üblichen Bindemitteln angerieben belichten, da bekanntlich einige von diesen die Farbstoffe sehr wirksam vor dem schädlichen Einflusse des Lichtes schützen.

Um daher Proben auf Lichtechtheit mit der wünschenswerten Raschheit und Bequemlichkeit auszuführen, wählt man ein Bindemittel, das der Einwirkung des Lichtes möglichst geringen Widerstand bietet, nämlich Gummi arabicum. Um den Verlauf der Veränderungen im Tone der Pigmente besser studieren zu können, macht man auf ein und demselben Blatte vier Aufstriche in abnehmender Dicke. Zum Schutze gegen Staub und andere unerwünschte Einflüsse werden die Tafeln zwischen zwei Glasplatten mittels federnden Klammern eingeschlossen[1]). Die Proben werden am besten in einem Raume mit Glasdach unmittelbar unter diesem aufgehängt. Diese Versuchsanordnung verbürgt sehr intensive Einwirkung auf die Proben.

Bezüglich der zu beobachtenden Veränderungen der Farbstoffe im Lichte ist folgendes zu erwähnen:

Nachdunkeln des Farbtones kommt in erster Linie bei Mischfarben wie Grün, Violett und in der Weise zustande, daß die eine der Farbenkomponenten früher zugrunde geht als die andere; ferner bei denjenigen einfachen Farben, deren Ton von dem der betr. Spektralfarbe stark abweicht in gleicher Weise. Das Nachdunkeln in Braun kommt bei vielen einfachen Farbtönen wie Naphtolgelb, Chinolingelb, den Gelblacken, dem Chromgelb vor. Die Ursachen davon sind noch nicht überall ermittelt. Die Gründe für das Abblassen von Pigmenten im Lichte sind überhaupt noch wenig studiert. Als wirksame Agentien kommen unter dem Einflusse der chemisch wirkenden Lichtstrahlen (ultraviolette und ultrarote Strahlen) im allgemeinen der Sauerstoff und der Wasserdampf der Luft in Betracht.

Die Vorgänge bei der Flachsbleiche und Untersuchungen von Chevreuil beweisen, daß Bleichung ohne Einwirkung von Wasser nicht stattfindet; ebensowenig geschieht dies im luftleeren Raume. Einflüsse anderer Stoffe wie schweflige Säure, Chlor kommen bei der natürlichen Bleichung bezw. Veränderung der Farbstoffe nicht in Betracht.

---

[1]) Es ist hier die Absorption der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen durch das Glas zu berücksichtigen.

Über die Art der chemischen Vorgänge, die sich beim Abblassen oder sonstiger Veränderung, von Pigmenten im Lichte vollziehen, ist man zur Zeit noch nicht genügend unterrichtet[1]).

Im allgemeinen dürfte es sich um Oxydationsvorgänge handeln. In einzelnen Fällen wie beim Chromgelb ist Reduktion nachgewiesen. Interessant und unaufgeklärt ist auch die Angabe, daß einige Farbstoffe wie z. B. Berliner Blau im Lichte grünstichig werden und beim Aufbewahren im Dunkeln den ursprünglichen Ton wieder annehmen sollen. Der Forschung ist auf diesem Gebiete noch viel Raum geboten[2]).

Über die **Säurebeständigkeit** der Farbstoffe ist zu erwähnen, daß es sich hier um einige bestimmte Säuren und nur um eine verhältnismäßig geringe Anzahl von diesbezüglich empfindlichen Farbstoffen handelt. Außer Betracht fallen natürlich die Einwirkungen von konzentrierten und auch verdünnten Mineralsäuren, die nur absichtlich herbeigeführt sein könnten. Dagegen kommt hauptsächlich die in der Luft der Städte vorhandene schweflige Säure in Frage, welche auf im Freien befindliche Gemälde besonders schädlich einzuwirken vermag. Wie schon erwähnt, sind es nur wenige Farbstoffe, welche von dieser Säure verändert werden, wie das Ultramarin, welches, da es gegen fast alle Säuren unbeständig ist, auch von der schwefligen Säure zerstört wird. Hierher gehören auch die gelben Chromfarben, welche durch die schweflige Säure reduziert werden können. Da diese Farbstoffe aber in der Fresko- u. Kalkmalerei nicht verwendet werden, so fällt diese Einwirkung wenig ins Gewicht. Da sich die schweflige Säure an der Luft langsam zu Schwefelsäure oxydiert und diese noch stärker wirkt als erstere, so kann man in Fabrikstädten allerdings von einer Säuregefahr der Luft in bezug auf Bildwerke sprechen. Doch ist hier schon zu erwähnen, daß der durch das jeweilige Bindemittel den Farbstoffen gewährte Schutz gegen der Einwirkung von Säuren manchmal sehr beträchtlich ist. Am wenigsten sind Fresko- und Kalkmalereien, geschützt, weil hier das Bindemittel selbst gegen Säuren sehr empfindlich ist. Dagegen sind Mineralmalereien sehr beständig gegen Säuren, weil hier Malgrund, Bindemittel und Farbstoffe sozusagen verkieselt, d. h. in unlösliche und gegen Säuren widerstandsfähige Salze der Kieselsäure verwandelt sind. Die wertvollen Objekte der Wasserfarbentechniken wie z. B. das Aquarell haben in dem Bindemittel allerdings keinen starken Schutz gegen Zerstörung der Farben; doch ist die Art der Aufbewahrung von Aquarellen eine derartige, daß von starker Einwirkung in der Luft befindlicher Säuren nicht die Rede sein kann. Was endlich die Ölbilder anlangt, so ist bekannt, daß hier das Bindemittel weitgehendsten Schutz gegen den Einfluß von Säuren gewährt.

Die Einwirkung von in der Luft enthaltenem Schwefelwasserstoffgas auf bleihaltige Farbstoffe wird bei diesen behandelt.

---

[1]) Daß Abschluß der betr. Farbstoffe gegen die Luft die Veränderungen durch Belichtung wirksam vorbeugt, war schon im Altertum bekannt. Man verhinderte das Schwarzwerden des Zinnobers durch Wachsüberzüge.

[2]) Vgl. K. Gebhard, Ursache der Lichtwirkung auf Farben. Zeitschr. f. Farben-Industrie (1908). Heft 18.

Die Verträglichkeit der Farbstoffe in Mischung miteinander ist eine der unerläßlichen Forderungen für die Herstellung haltbarer Bildwerke. Dieses Kapitel wird am Schlusse der Besprechung der mineralischen Farbstoffe in besonders ausführlicher Weise und auf Grund der Resultate mehrjähriger Versuche abgehandelt werden. Hier sei nur vorläufig erwähnt, daß die Gefahr der unerträglichen Farbenmischungen keine so große ist als vielfach angenommen wird. (Vgl. Über das Verhalten mineralischer Künstlerfarbstoffe in Mischung miteinander, 9. Kap.)

Wasserechtheit und zwar vollkommene ist bei allen Farbstoffen zu verlangen, die in der Fresko-, Mineral-, Casein-, Leimfarben-, Aquarell-, Gouache- und Temperamalerei in Verwendung kommen, da sonst die Erscheinungen des Durchschlagens, Anfärbung des Malgrundes usw. auftreten. Unter den Dekorations- und Künstlerfarben sind Zinkgelb und Indischgelb in Wasser nicht ganz unlöslich. Bei der Herstellung und Verwendung von Aquarellfarben (s. diese) treten manchmal Erscheinungen auf, die es nötig erscheinen lassen, hier den Begriff wässerige Lösung zu definieren.

Man kann von Lösungen eines Gases, einer Flüssigkeit, oder eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit z. B. Wasser sprechen. Die gewöhnliche Salzsäure ist eine Lösung des Gases Chlorwasserstoff in Wasser; der Salmiakgeist eine Lösung des Gases Ammoniak in Wasser; verdünnte Schwefelsäure ist eine Lösung der flüssigen konzentrierten Schwefelsäure in Wasser. Bei den hier in Betracht kommenden Verunreinigungen der Farbstoffe handelt es sich um feste in Wasser lösliche Stoffe. Nach älteren Anschauungen versteht man unter Lösung eines festen Stoffes in einem flüssigen Lösungsmittel wie Wasser seine gleichmäßige Verteilung in der Flüssigkeit zu einer in allen Teilen homogenen und ebenfalls tropfbar flüssigen Masse. Die neueren Theorien der physikalischen Chemie haben diese Definition ins Wanken gebracht und gezeigt, daß sie nur mehr den heutzutage als „Lösungen im engeren Sinne“ bezeichneten Flüssigkeiten zukommt. Man hat nämlich inzwischen bei einer Reihe von altbekannten sogen. Lösungen das Vorhandensein der erwähnten Homogenität nicht konstatieren können. In diese Klasse gehören einige gerade in der Maltechnik häufig verwendete Lösungen. Man nennt sie

Kolloidale Lösungen, oder richtiger Lösungen kolloidaler Stoffe. Der Name stammt von dem Worte „colla“ = Leim, dem Hauptträger der Eigenschaften dieser Klasse von Stoffen. Man unterscheidet nämlich in bezug auf das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln zwei Gruppen von Stoffen: 1. die Kristalloide, 2. die Kolloide. Erstere haben die Fähigkeit, aus ihren Lösungen auszukristallisieren. Hierher gehören die meisten in Wasser löslichen mineralischen Stoffe bezw. Salze, wie Kochsalz, Salpeter usw. Sie sind ferner imstande, durch tierische und pflanzliche Membranen (Pergament, Schweinsblase, künstliches Pergament) hindurchzudringen (diffundieren). Die Kolloide kristallisieren nicht aus Lösungen und vermögen durch die genannten Membranen nicht zu diffundieren.

Sie können daher auf diese Weise von den Kristalloiden getrennt werden (Dialyse).

Es ist begreiflich, daß die bedeutenden Unterschiede, welche beide Klassen von Verbindungen in Lösung aufweisen, darauf beruhen müssen, daß beide sich in Lösungen in verschiedenen Zuständen befinden. Nach Arrhenius sind die Kristalloide in wässeriger Lösung meist weitgehend elektrolytisch dissoziiert, ein Zustand, den man heutzutage mit dem Begriffe „Lösung im strengeren Sinne" verbindet. Die Kolloide, zu welchen die in der Maltechnik verwendeten Bindemittel Stärke, Dextrin, die Gummiarten, tierischen Leime, Eiweiß usw. gehören, bilden also Lösungen im besonderen oder weiteren Sinne, oder kolloidale Lösungen, oder richtiger „Zerteilungen" fester Stoffe in Flüssigkeiten (Zsigmondy). Diese Lösungen sind manchmal sogar nicht ganz klar oder aber klar, jedoch nicht optisch homogen, d. h. man kann sie in einem Lichtkegel als aus zwei Stoffen bestehend erkennen. Sie haben auch die Eigenschaft, unter bestimmten Umständen, d. h. von selbst oder durch Zugabe von Stoffen (Aussalzen) Zustandsveränderungen (Gerinnen, Koagulation) zu erleiden, aus welchen sie entweder in den kolloidalen Zustand zurückgeführt werden können (reversible Kolloide), oder in dem sie verharren (irreversible Kolloide). Hierher gehört u. a. das Gelatinieren von Leim, das Stocken der Milch, das Ausfladen der Lacke usw. Die Verhütung dieser Erscheinungen ist in der Maltechnik von weittragendster Bedeutung und kommt besonders in der Fabrikation der Aquarellfarben in Betracht.

Es gibt nicht nur organische kolloidale Stoffe, sondern auch anorganische. Hierher gehören der Goldpurpur von Cassius, das kolloidale Silber von Muthmann usw. Ja sogar unter den mineralischen Farbstoffen finden sich Kolloide, wie das lösliche Cadmiumsulfid (Cadmiumgelb). Auch der Ultramarin bildet unter bestimmten Verhältnissen kolloidale Lösungen. Diese Stoffe gehören zu den irreversiblen Kolloiden, d. h. sie lassen sich, nachdem sie aus kolloidaler Lösung „ausgeflockt" sind, nicht wieder auf einfache Weise in diesen Zustand zurückversetzen.

Die organischen Kolloide haben nun, wie Zsigmondy gezeigt hat, die Eigenschaft, die Ausscheidung der mineralischen Kolloide aus ihren Lösungen in unlöslicher Form zu verhindern und so die Haltbarkeit der betreffenden kolloidalen Lösung zu befördern. Da man bei Herstellung der Aquarellfarben die feinste Verteilung der Farbteilchen in dem flüssigen Bindemittel und die Verhinderung ihres Absetzens anstrebt, so ist hier das Auftreten von Zuständen, die demjenigen der mineralischen Kolloide nahe kommen, erwünscht. Es ist indes klar, daß diese zu den Ausnahmefällen gehören und daß es sich bei der Aquarellfarbenfabrikation im allgemeinen um Anwendung nur organischer Kolloide und Suspensionen, d.h. Aufschlemmungen fester feinster Farbstoffteilchen im flüssigen Bindemittel handelt, deren Haltbarkeit durch Zusatz bestimmter Stoffe (s. Aquarellmalerei im 16. Kap.) erhöht wird.

Der oft gebrauchte Ausdruck: „Aquarellfarben lösen sich

im Wasser“ ist also im allgemeinen unrichtig und nur für einige der oben erwähnten Fälle, wo der Farbstoff im kolloidalen Zustande vorhanden ist, richtig. Dagegen gibt es an sich in Wasser unlösliche Malerfarbstoffe, die mittelst bestimmter Zusätze in Wasser löslich gemacht werden können. Hierher gehört das Pariserblau, das durch Zusatz von Oxalsäure in eine in Wasser lösliche Form übergeführt werden kann.

Suspensionen sind Verteilungen fester Stoffe von sehr geringer Korngröße in einer Flüssigkeit, in welcher sie sich nicht lösen, und aus welchen sich die Farbstoffteilchen vermöge ihrer Kleinheit nicht oder lange Zeit nicht absetzen. Suspensionen sind naturgemäß um so dauernder, je feiner das Korn des suspendierten Stoffes und je geringer die Unterschiede in den spez. Gewichten desselben und der suspendierenden Flüssigkeit sind. Dagegen halten sich Suspensionen sehr schwerer Stoffe, wie von Zinnober usw., nur kurze Zeit. Man macht von Suspensionen vielfach bei der Aufbereitung der Erdfarbstoffe durch den Schlämmprozeß Anwendung, um die feinsten Gemengteile des Rohmateriales von den gröberen zu trennen. Erstere bleiben längere Zeit suspendiert, letztere sinken rasch zu Boden, wodurch die Trennung beider ermöglicht wird.

Nahe verwandt mit den Suspensionen sind die **Emulsionen**. Man versteht hierunter Aufschlämmungen oder Verteilungen flüssiger öliger Stoffe in flüssigen Medien, in welchen sie nicht löslich sind, also z. B. in Wasser. Über die Herstellung, Eigenschaften und Arten von Emulsionen s. im 17. Kapitel: Tempera.

Durchschlagende (ölunechte) Farbstoffe.

Für alle in der Wasser- und Ölfarbentechnik verwendbaren Farbstoffe ist, wie erwähnt, die völlige Unlöslichkeit im betr. Bindemittel unerläßliche Forderung, oder wenigstens stets dann erforderlich, wenn es sich nicht um einfarbigen Anstrich handelt. Diejenigen Farbstoffe, welcher dieser Bedingung nicht genügen, zeigen die Erscheinung des Durchschlagens oder Blutens. Sie tritt besonders störend in der Anstreicherei mit Ölfarben, Lackiererei, Schriftmalerei und der künstlerischen Ölmalerei ein, also da, wo mehrere verschiedenfarbige Schichten vor dem völligen Austrocknen aufeinander gesetzt werden. Das Durchschlagen bringt bei Kunstwerken naturgemäß eine völlige Verschiebung der ursprünglichen Tonwerte hervor, wenn die durchschlagende Untermalung die oberen Bildschichten durchdringt. Der hierbei stattfindende physikalische Vorgang besteht darin, daß die Lösung des durchschlagenden Farbstoffes der unteren Schichten infolge von Kapillaritätswirkung sich langsam in die oberen Schichten hinaufzieht und diese daher mit einem ihnen ursprünglich fremden Tone anfärbt. Ist derselbe wesentlich dunkler als der obere, was z. B. bei Asphaltuntermalungen der Fall ist, so ist mit dem Durchschlagen gleichzeitig die Erscheinung des Nachdunkelns verbunden.

Die Erscheinung des Durchschlagens in Öl zeigen nur organische natürliche Farbstoffe und Teerfarbstoffe und zwar solche, welche keine normalen Farblacke sind. Sämtliche Mineral- und Erdfarben sind in Öl unlöslich und daher nicht durchschlagend. Zu den in Öl blutenden organischen Farbstoffen gehören vor allem der Asphalt, dessen Löslichkeit eine sehr bedeutende ist, dann Kasseler Braun, Kölner Umbra, zwei Farbstoffe, welche im wesentlichen Braunkohlen mit Beimengungen von erdigen Bestandteilen sind. In geringerem Grade durchschlagend sind Sepia und Indigo.

Die Prüfung eines Farbstoffes auf Ölechtheit geschieht durch Überstrich, indem man ihn als fette Ölfarbe in mäßig dicker Schicht auf nicht saugendem Grund aufträgt und sobald er gerade klebend trocken geworden ist, eine helle magere Deckfarbe, am besten Zinkweiß, in Bandform oder Tupfeln in nicht zu dicker aber völlig deckender Schicht leicht und ohne Reiben der Untermalung mit dem Pinsel aufträgt. Wenn der unten befindliche Farbstoff ein blutender ist, so nimmt das Weiß nach einiger Zeit von seiner Farbe an. Das Gelingen dieser Probe ist u. a. davon abhängig, daß die zu prüfende Farbe noch nicht harttrocken, und daß sie nicht zu mager ist, da im letzteren Falle ein Ansaugen des Bindemittels aus der weißen Farbe nach unten stattfinden und daher die zum Gelingen der Probe nötige Kapillaritätswirkung, d. h. die Bewegung des Öles in umgekehrter Richtung nicht stattfinden könnte.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Kontrolle der Resultate dieser Überstrichmethode noch die sog. Auslaufprobe heranzuziehen. Man führt diese aus, indem man den betr. Farbstoff mit reinem frischgeschlagenem Leinöl schüttelt, einige Zeit im Wasserbade erwärmt und dann einen Tropfen der Farbe auf weißes Fließpapier bringt. Der Farbstoff ist nicht ölecht, wenn die auslaufende Ölzone gefärbt erscheint.

Ölunechte (öllösliche) Farbstoffe können in der gewerblichen Verwendung dadurch im mehrfarbigen Anstrich verwendet werden, daß man den Anstrich nach dem Trocknen mit einem isolierenden Überzug durch einen Lack versieht und wenn dieser trocken geworden, die nächste Farbe aufträgt.

Die in Wasser teilweise löslichen Farbstoffe gehören ebenfalls zu den durchschlagenden. Die betr. Erscheinung tritt jedoch infolge der weit geringeren Dicke der Farbschichten, die in der Aquarellmalerei usw. vorkommen, nicht in so störender Weise auf, wie die analoge in der Ölmalerei. Bei Aquarellen färben derartige Farbstoffe das Papier an, so daß die betr. Stellen beim Abwaschen stärker pigmentiert bleiben als die mit wasserechten Farbstoffen bedeckten (vergl. Indischgelb, 11. Kap. Ziff. 1).

Die Mehrzahl der in der Textilfärberei verwendeten Teerfarbstoffe ist in Wasser sehr leicht und zumeist auch in den fetten Ölen löslich. Versetzt man, was früher häufig geschah, mineralische Farbstoffe, um ihnen ein besseres Aussehen zu geben, mit derartigen Teerfarbstoffen, so werden sie hierdurch wasser- und ölunecht. Da eine Reihe älterer Teerfarbstoffe auch sehr lichtunecht ist, so war es

von Interesse, Methoden zum Nachweis solcher nach zwei Richtungen hin Nachteile bringender Zusätze zu besitzen. Dieses Versetzen der wenig brillanten mineralischen Farbstoffe, besonders der Erdfarben mit Teerfarben hatte den Zweck, ihnen ein gefälligeres Ansehen zu geben. Man nennt es

Das Schönen mit Teerfarben.

Der Nachweis der Schönung eines mineralischen Malerfarbstoffes mit dieser Sorte von wasser-, sprit- und ölunechten Teerfarbstoffen beruht auf ihrer Löslichkeit in Wasser, Alkohol und fetten Ölen und wird gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt: Man stäubt eine geringe Menge des zu untersuchenden Farbpulvers auf mit Wasser befeuchtetes Filtrierpapier. Wenn Schönung mit einem wasserunechten Teerfarbstoff vorliegt, so entstehen um die Farbkörnchen herum ausfließende Ränder des zugesetzten Farbstoffes. Mißlingt diese Probe aus irgend einem Grunde, so versetzt man eine Probe mit Alkohol, erwärmt und filtriert. Das Filtrat läuft dann gefärbt ab, wenn Schönung vorlag. Um den Farbstoff, falls er basisch ist, sicher in Lösung zu bringen, setzt man dem Alkohol eine kleine Menge Essigsäure zu. Es ist indes zu bemerken, daß letztere Probe nur die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes in einem Mineralfarbstoff angibt, nicht aber daß er zu den durchschlagenden gehört. Es hat ihr die erstgenannte vorauszugehen. Außerdem ist davor zu warnen, aus dem positiven Ausfall dieser Proben zu weitgehende Schlüsse auf die verwendeten Mengen von Teerfarbstoff zu ziehen. Die Ausgiebigkeit der hier in Frage kommenden Teerfarbstoffe ist eine so außerordentliche, daß schon sehr kleine Mengen davon in einem Mineralfarbstoffe stark gefärbte Auszüge geben.

Es ist noch zu bemerken, daß die Praxis des Schönens von mineralischen Farbstoffen mit unverlackten, also wasser-, sprit- und ölunechten Farbstoffen dank besserer Erkenntnis des Zweckes der Strichfarben und der an sie zu stellenden Ansprüche so ziemlich der Vergangenheit angehört und nurmehr von ganz unkundiger Seite angewendet wird. Wenn noch heutzutage manche Farbstoffe, deren integrierender Bestandteil ein Teerfarbstoff ist, zu den durchschlagenden gehören, so rührt dies daher, weil in diesen Fällen die vollständige Verlackung des Teerfarbstoffes nicht erreicht und daher ein geringer Teil davon löslich geblieben ist. (Vgl. 13. Kap.)

Zum Schönen von Erdfarben, besonders mattfarbiger Ocker, wird auch vielfach Chromgelb verwendet. (Über dessen Nachweis s. im 6. Kap.: Die gelben Ocker.) Werden derartige Ocker Chromocker genannt, so ist der Konsument auf die vorgenommene Schönung aufmerksam gemacht und vor ihren eventuell schädlichen Folgen gewarnt. Diese Art der Schönung soll übrigens nicht immer zu dem Zwecke vorgenommen werden, um aus einem gewöhnlichen Ocker einen „Goldocker" herzustellen, sondern um ihn in der Verwendung als Fußbodenfarbe besser trocknend zu machen.

Eine besondere Art des Schönens beruht in der Korrigierung

eines unerwünschten Tones einer hellen Farbe durch Zusatz einer geringen Menge des entgegengesetzten (komplementären) Farbtones. Man nennt dies das Aufheben des Stiches. So korrigiert man eine gelbstichige weiße Farbe durch Zusatz von minimalen Mengen von Ultramarin. Die Beurteilung dieser Manipulationen kann nicht so strenge sein, wie die des Schönens im oben erwähnten Sinne.

Auch Künstlerfarben werden manchmal geschönt und koloriert, wie der Fachausdruck lautet. So die Sepia mit Krapplack. Wenn der zur Kolorierung verwendete Farbstoff keine nachteiligen Eigenschaften besitzt, so hat die betreffende Farbe den Charakter einer Mischfarbe.

—

5. Kapitel.

Die Methoden der qualitativen und quantitativen Prüfung der Anstrichfarbstoffe.

Die Beurteilung eines Farbstoffes in bezug auf seine Verwendbarkeit in der Malerei ergibt sich nach dem vorausgegangenen zunächst aus den Resultaten der Prüfung auf seine Echtheitseigenschaften nach physikalischer und chemischer Hinsicht und in zweiter Linie aus jenen der Prüfung nach den im folgenden zu erwähnenden speziellen physikalischen bezw. optischen Eigenschaften. Nur die Prüfung nach beiden Richtungen hin ergibt sichere Anhaltspunkte für die Anwendbarkeit.

Im folgenden werden die Methoden der Bestimmung der Deckfähigkeit, Lasurfähigkeit und des Färbevermögens als bereits besprochen nicht mehr berührt.

a) Qualitative physikalische Prüfungsmethoden.

1. Das spezifische Gewicht. Bei Farbstoffen sind die wissenschaftlichen Methoden der Bestimmung des spezifischen Gewichtes nur für Untersuchungsanstalten von Wichtigkeit. Dagegen haben in der Praxis des Handwerkers eine Reihe einfacher Proben Bedeutung erlangt, die die Verschiedenheit in den spezifischen Gewichten zweier miteinander gemischten Farbstoffe oder fester Bindemittelmaterialien erkennen und so fremde Beimengungen usw. nachweisen lassen. Sie beruhen darauf, daß die Pulver zweier verschieden schwerer Stoffe in eine Flüssigkeit von bestimmtem spezifischen Gewichte gewöhnlich Wasser gegossen, sich nach ihren spezifischen Gewichten absondern derart, daß der schwerere rascher zu Boden sinkt als der leichtere. Es tritt also eine Entmischung ein, durch die man die Bestandteile des Gemisches erkennen kann. Diese Methode kann in allen Fällen angewendet werden, wo es sich um die Frage handelt, ob ein Mischfarbstoff im Ölanstrich sich entmischen wird. Sie dient auch bei Erdfarben zur Sonderung der gröberen Anteile von den feinpulverigen

(Schlämmen). In besonderer Ausbildung wird die Methode derart angewendet, daß das spezifische Gewicht der Flüssigkeit so gewählt wird, daß der eine Gemengteil darin schweben bleibt, während der andere untersinkt. (Vgl. auch 18. Kap. Ziff. 1.)

2. Die Feinheit der Mahlung und ihre Wirkungen. Die Feinheit des Kornes eines Farbstoffes kann nach der obigen Schlämmmethode geprüft werden, wird aber am raschesten durch Ausstreichen des Pulvers auf glattem Papier mit der Spatel erkannt oder noch einfacher durch Reiben zwischen den Fingern. Passieren durch ein Haarsieb läßt das Vorhandensein gröberer oder fremder Stoffe (Sand) ebenfalls erkennen.

Es ist bekannt, daß der Ton eines Farbstoffes von der Feinheit der Mahlung in bedeutendem Grade abhängig ist. Er erscheint um so heller, je feiner das Pulver ist. Die Ursachen dieser Erscheinung wurden schon im 2. Kap. Ziff. 6 berührt. Jeder Farbstoff, ob natürlich, ob künstlich ist im Stück dunkler gefärbt als im Pulver, da bei letzterem die oft wiederholte unregelmäßige Reflexion (Zerstreuung von unzerlegtem weißen Licht) sich zu der Körperfarbe der Oberfläche des Pulvers hinzu addiert und so eine Mischung von Weiß mit dieser entsteht. Ersteres überwiegt um so mehr, je öfter die Lichtzerstreuung an den Farbstoffkörnchen erfolgt d. h. je kleiner sie sind.

Mit der durch das Pulverisieren erzielten größeren Helligkeit ist bei sattfarbigen Farbstoffen meist auch eine Erhöhung der Brillanz verbunden. Man treibt daher in der Farbenfabrikation die Feinmahlung so weit als möglich. Die anderen Gründe hierfür werden im 16. Kap. (Aquarellmalerei) erwähnt. Es gibt indessen natürliche Grenzen für dieses Verfahren, die besonders bei solchen Farbstoffen auftreten, die im Ton von den betreffenden reinen Spektralfarben stark abweichen, wie z. B. beim Chromrot, das gelbstichig ist. Hier tritt, je feiner man mahlt, das Gelb um so stärker hervor. Man darf daher bei solchen Farbstoffen in der Feinheit der Mahlung nicht zu weit gehen.

Manche Farbstoffe leiden durch die beim Reiben auftretende Wärme im Ton. Sie werden wie man sagt verbrannt. Eine Ausnahme bilden solche, welche durch einen hierbei ausgeübten zu starken Druck die Farbe verändern. Hierher gehört das helle Kadmiumgelb, welches hierbei in die orangefarbige Modifikation übergeht. (Näheres s. 7. Kap. Ziff. 4 [3].)

3. Die Güte der Mischung bei Mischfarben wird am raschesten durch Ausstreichen des Pulvers auf Papier oder einer Glasplatte mittels der Spatel erkannt. Es zeigen sich hierbei Streifen verschiedener Färbung oder einzelne hellere Partikeln, wenn die Farbe schlecht gemischt ist.

4. Nuanceunterschiede zweier im Tone ähnlicher Farben werden am besten durch Nebeneinandersetzen der Proben auf weißer bezw. schwarzer Unterlage von Papier und Ausstreichen mittels der Spatel erkannt. Auf diese Weise wird auch die R e i n h e i t d e r N u a n c e eines Grundfarbstoffes erkannt, d. h. ermittelt, wie weit sein Ton

von dem der betreffenden Spektralgrundfarbe entfernt ist. Die meisten unserer Grundfarben besitzen den Farbton, mit dem sie bezeichnet sind, nicht in vollkommener Reinheit. Ein Gelb kann grün- oder rotstichig sein; ein Rot gelb- oder blaustichig; ein Blau grün- oder rotstichig. Das reinste Gelb ist das helle Chromgelb. Gegen dieses ist Zinkgelb grünstichig, die tieferen Kadmiumgelb rotstichig. Das reinste Blau ist Kobaltblau. Diesem gegenüber sind Pariserblau und Kölinblau grünstichig, Ultramarin rotstichig. Von den Mineralfarben sind die reinsten Rotpigmente der Karminzinnober und Skarletrot. Diesem gegenüber sind Mennige- und Chromrot gelbstichig. Die in der Nuance reinste rote Lackfarbe ist zurzeit der künstliche Krapplack aus reinstem Alizarin. Diesem gegenüber erscheint der schönste Karmin Nakarat blaustichig. Man erkennt diese feineren Nuancenunterschiede am schärfsten durch Ausmischen der betreffenden in Öl abgeriebenen Farben mit Weiß bis zu den hellsten Nuancen. Bekannt sind u. a. auch die bedeutenden Unterschiede in den Tönen der verschiedenen Kobaltgrüne, die von blaustichig bis gelbstichig variieren.

Bei manchen künstlich hergestellten mineralischen Farbstoffen ist es nicht leicht oder sogar außerordentlich schwierig, eine bestimmte Nuance festzuhalten wie z. B. beim Zinnober und noch mehr bei dem hellen Chromgelb und Kadmiumgelb. Es spielen hier subtile physikalische Momente eine Rolle. (Näheres hierüber bei den betreffenden Farbstoffen.) Bei den organischen Farblacken ist die Nuance ganz von der Art der Fabrikation abhängig (vgl. 11. Kap. Ziff. 2); sehr häufig auch von dem Grade der technischen Reinheit des Farbstoffes. (Vgl. 12. Kap. Ziff. 4.)

5. Die Vergleichung der Farbstoffe bezüglich Leuchtkraft, Brillanz oder Intensität des Tones erfolgt zunächst ebenfalls durch Ausstreichen mittels der Spatel, wenn es sich um in bezug auf den Grad der Deckwirkung gleichartige handelt. Deckfarben und Lasurfarben können in dieser Hinsicht nicht direkt verglichen werden, ohne daß letztere vorher einen deckenden Zusatz erhielten.

b) Chemische Untersuchung der Malerfarbstoffe.

Die chemische Untersuchung der Malerfarbstoffe erfolgt durch Analyse. Man versteht darunter, wie in der Einleitung schon kurz erwähnt wurde, streng genommen die vollständige Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre sämtlichen Bestandteile. Die vollständige Analyse des Zinnobers bestände also in der Isolierung des Quecksilbers und des Schwefels aus diesem d. h. ihrer Darstellung in elementarer Form. Da dies nicht immer in einfacher Weise gelingt, so benutzt man zur Erkennung der wesentlichen Bestandteile eines Farbstoffes charakteristische Verbindungen der betr. Elemente und verzichtet auf die vollständige Trennung und Isolierung derselben. Nachdem allen chemischen Verbindungen ein bestimmtes Zahlenverhältnis der Bestandteile (Atomgewichte der Elemente) zugrunde liegt, so müssen aus einer vollständigen chemischen Analyse sich auch die Mengen der in der betr. Verbindung enthaltenen Elemente ergeben.

Eine solche Analyse nennt man eine quantitative. Nur eine quantitative Analyse gibt über die Menge einer in einem Farbstoffe enthaltenen unbeabsichtigten oder absichtlichen Verunreinigung (Verschnitt) Aufschluß. Diese Art von Analyse ist zeitraubend und kostspielig und kann nur von erfahrenen Chemikern ausgeführt werden.

Wenn es sich nur darum handelt, ob ein Farbstoff die durch seinen Namen angedeutete Zusammensetzung seiner Bestandteile besitzt, oder nicht, ob er also echt, oder gefälscht ist, ob er fremde Bestandteile enthält, also verschnitten oder technisch unrein ist, so genügt die Vornahme einer qualitativen Analyse. Bei dieser wird keine vollständige Trennung der sämtlichen Bestandteile eines Farbstoffes vorgenommen, sondern mittels der sogen. Reaktionen, die Anwesenheit der nötigen, bezw. An- oder Abwesenheit fremder Stoffe nachgewiesen.

Unter chemischen Reaktionen versteht man Erscheinungen, welche das Vorhandensein eines gesuchten Stoffes anzeigen, ohne daß dieser selbst isoliert wird. Je nach der Art der Ausführung bezw. des damit zu erreichenden Zweckes unterscheidet man Erkennungs- und Trennungsreaktionen. Erstere teilt man ein in solche auf nassem und trockenem Wege. Kann eine Erkennungsreaktion gleichzeitig zur Trennung eines Bestandteiles des Farbstoffes von den übrigen dienen, so wird sie zur Trennungsreaktion. Einige Beispiele erläutern diese Begriffe.

Die Ocker gehören bekanntlich zu denjenigen Farben, deren färbendes Prinzip eine Verbindung des Eisens, das Eisenoxyd in der wasserhaltigen Form ist. Sie werden also an ihrem Gehalte an Eisen erkannt. Es würde zu umständlich sein, dieses in metallischer Form aus ihnen zu isolieren. Man begnügt sich daher damit, Reaktionen auf die Anwesenheit von Eisen zu besitzen und anzuwenden, welche die Gegenwart einer Eisenverbindung in eindeutiger Weise d. h. auch bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Stoffe anzeigen. Eine solche ist folgende: Fügt man zur Lösung eines Eisensalzes wie Eisenchlorid eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, der bekannten Malerfarbe. Durch diese Farbenreaktion werden die geringsten Spuren von Eisen nachgewiesen, da sie außerordentlich scharf ist. Man kann auf diese Weise die Anwesenheit von Eisenverbindungen in allen Stoffen nachweisen. Um einen Ocker als solchen zu erkennen, erwärmt man ihn mit Salzsäure, um etwas Eisenoxyd in Lösung zu bringen, filtriert und gibt zur Lösung Blutlaugensalz. Es entsteht sofort der Niederschlag von Berlinerblau (Ferrocyan cisere), welcher beweist, daß im Ocker eine Eisenverbindung vorhanden ist. Das gelbe Blutlaugensalz ist wie man sich ausdrückt ein Reagens auf Eisen.

Ein weißes Pulver wird für Kreide gehalten. Man wünscht rasch eine Erkennungsreaktion auf das Metall der Kreide, das Kalzium auszuführen. Hierzu braucht man nur etwas von dem Pulver in eine nichtleuchtende Bunsenflamme zu streuen; es entsteht sofort eine charakteristische gelbrote Flammenfärbung. Diese Reaktion auf

trockenem Wege macht es also höchst wahrscheinlich, daß das betr. weiße Pigment Kreide ist.

Manchmal ist es erforderlich, den einen Bestandteil eines Farbstoffes als Niederschlag abzuscheiden, und zu entfernen, um auf die Anwesenheit eines anderen prüfen zu können. Derartige Niederschlagsreaktionen dienen sodann auch zur quantitativen Trennung der Bestandteile eines Farbstoffes und zwar dann, wenn die betr. Niederschläge in dem flüssigen Medium, in dem sie entstehen, völlig unlöslich sind. Durch Kombination der genannten Arten von qualitativen Reaktionen gelingt es über die Zusammensetzung eines Pigmentes so viel Aufschluß zu erlangen, daß man es zu identifizieren vermag. In der folgenden Besprechung der Pigmente werden nur die Methoden zur qualitativen Untersuchung angegeben.

Analytische Operationen bei der Analyse von Farbstoffen.

1. Herstellung von Niederschlägen; Filtrieren, Auswaschen. Zur Trennung von Bestandteilen von Farbstoffen auf nassem Wege dient die Herstellung von Niederschlägen, d. h. die Bildung von in Wasser unlöslichen Verbindungen der betr. Stoffe in einer Lösung. Die Trennung geschieht durch Filtrieren, d. h. aufgießen auf ein Filter von Fließpapier, das die Flüssigkeiten, nicht aber die Niederschläge durchläßt. Letztere werden mit reinem (destilliertem) Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit (Filtrat) beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt, oder keine Reaktion auf die in dem Filtrate ursprünglich anwesenden Stoffe mehr gibt. Die so erhaltenen Niederschläge werden dann, wenn es sich um eine quantitative Analyse handelt, getrocknet, gewogen und aus ihrer chemischen Zusammensetzung die Menge des isolierten Stoffes berechnet.

2. Sublimieren. Hierunter versteht man die Überführung eines festen Stoffes in den dampfförmigen Zustand, und Zurückführung in den festen durch Abkühlen. Mittels dieser Operation werden flüchtige feste Stoffe von nicht flüchtigen getrennt. Sie wird in Retorten mit Vorlage ausgeführt. Bei der Darstellung des Zinnobers auf trockenem Wege wird u. a. die Sublimation angewendet. Sie dient auch zur Erkennung von fremden Bestandteilen in den durch Hitze flüchtigen Farbstoffen. (Vgl. Zinnober im 6. Kap. und Indigo im 12. Kap. Ziff. 4.)

3. Erhitzen im Glasrohr. Hierdurch werden Farbstoffe als wasserhaltig erkannt. Das Wasser verflüchtigt sich und tritt an den kalten Stellen des Rohres als Beschlag auf. Die Prüfung desselben mit blauem Lackmus zeigt in den Farbstoffen vorhandene schädliche Säuren an. (Vgl. Ocker.) Außerdem erkennt man durch diese Probe organische Verunreinigungen mineralischer Farbstoffe an dem auftretenden Geruch, sowie das Vorhandensein von Teerfarbstoffen als Schönungen. Außerdem erkennt man hierdurch einen Farbstoff als organischen, da er sich hierbei unter Zersetzung, Dunkelfärbung und Geruchbildung verändert.

4. Das Brennen und Kalzinieren. Diese Operation wird auf Blech oder in Porzellanschälchen ausgeführt. Hierdurch werden Erdfarbstoffe wasserfrei gemacht (Brennen der Ocker), nur organische Farbstoffe und Farblacke vollständig bezw. unter Hinterlassung von Asche verbrannt.

Allgemeine chemische Vorprüfung der Pigmente.

Jeder Malerfarbstoff muß vor Beginn der eigentlichen Analyse in bezug auf seine wesentlichen Bestandteile und ev. Beimengungen und sodann auf sein allgemeines chemisches Verhalten geprüft werden. Diese Vorproben geben manche wichtige Aufschlüsse, die beim späteren Gange der Analyse nicht mehr erhalten werden können. Die Vorprüfung besteht in:

1. Prüfung auf das Vorhandensein in Wasser löslicher Beimengungen durch Auskochen mit destilliertem Wasser und Prüfung des Filtrates. (Sulfate der Alkalien, Chromate, Gips, Bleizucker usw.)
2. Nachweis der Schönung mit in Wasser oder Alkohol löslichen Teerfarbstoffen.
3. Die Glühprobe auf Blech zur Unterscheidung von mineralischen und organischen Farbstoffen bezw. zur Erkennung der in der Hitze flüchtigen mineralischen Farbstoffe wie Zinnober, Skarletrot.
4. Das Erhitzen im Glasrohr zur Erkennung wasserhaltiger und mit organischen Substanzen verunreinigter mineralischer Farbstoffe.
5. Prüfung des Verhaltens der Farbstoffe gegen Säuren und Alkalien (Kalkbeständigkeit).

Die im folgenden zu besprechenden Farbstoffe werden nach folgenden Gesichtspunkten betrachtet:

1. Vorkommen in der Natur bezw. Herstellungsweise. 2. Chemische Zusammensetzung. 3. Nachweis fremder Zusätze und von Fälschungen; Besprechung der Ersatzfarbstoffe. 4. Anwendbarkeit in den einzelnen Maltechniken. Auf die Fabrikationsmethoden kann aus naheliegenden Gründen nicht erschöpfend eingegangen werden.

Normalfarben der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren.

Wie im Kapitel: Nomenklatur der Malerfarbstoffe erwähnt wurde, tat die deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren im Jahre 1886 den ersten Schritt zur Regelung der Nomenklaturfrage der Malerfarbstoffe, indem sie die seit alter Zeit in der handwerklichen und künstlerischen Maltechnik verwendeten, in ihrer Anwendung und Eigenschaften erprobten, den im vorigen Kapitel aufgeführten Anforderungen ganz oder teilweise entsprechenden reinen und echten also nicht geschönten noch verschnittenen oder gemischten Farbstoffe aus der Reihe der zahlreichen im Handel vorkommenden Farbstoffe von beschränkter Verwendbarkeit ausschied und als „Normalfarbenskala“ zusammenstellte. Zum Verständnis der dabei maßgebend gewesenen Gesichtspunkte ist zu erwähnen, daß

diese Skala naturgemäß auch solche Farbstoffe enthält, welche wie z. Z. Bleiweiß zwar gewisse beträchtliche Nachteile besitzen, aber z. B. nicht entbehrt werden können, sowie daß eine Ausscheidung nach der Verwendbarkeit dieser Farbstoffe in den einzelnen Maltechniken, wie Fresko-, Aquarellmalerei usw. noch nicht getroffen ist, aber noch vorgenommen werden soll. Gleichzeitig mit der Aufstellung dieser Skala wurde ausgesprochen, daß die Namen der in derselben enthaltenen Farbstoffe nicht für etwa schon vorhandene bezw. noch herzustellende Surrogate derselben gebraucht werden dürfen.

Die Skala enthält z. B. folgende Farbstoffe, geordnet nach der Nuance:

Kremserweiß
Zinkweiß
Kadmiumgelb hell, dunkel und orange
Indischgelb
Neapelgelb hell und dunkel
Gelbe und braune, natürliche und gebrannte Ocker
Rotocker
Eisenoxydfarben
Graphit
Krapplack
Zinnober
Umbra
Kobaltblau
Ultramarinblau
Pariserblau
Chromoxydgrün deckend
Chromoxydgrün lasierend
Kobaltgrün
Grünerde.
Elfenbeinschwarz
Rebenschwarz.

Die deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren behält sich vor, diese Skala nach Maßgabe des Bedürfnisses zu erweitern bezw. zu spezifizieren, d. h. Abteilung derselben nach der Verwendbarkeit der betreffenden Farbstoffe in den einzelnen künstlerischen und handwerklichen Maltechniken zu veranstalten.

Neuerdings gab A. W. Keim eine Tabelle der wichtigsten Mal- und Anstrichfarben (Grundfarben) für Unterrichtszwecke heraus, welche eine Einteilung in Normalfarben und Nichtnormalfarben enthält und in beiden Skalen Unterabteilungen in natürliche Erd- und Mineralfarben, künstliche Mineralfarben, natürliche und künstliche Farben organischen Ursprunges enthält.

In der folgenden Besprechung der wichtigsten Malerfarbstoffe ist dieses Einteilungsprinzip in den Grundzügen festgehalten. In einem Buche, welches die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und der dadurch bedingten maltechnischen Eigenschaften der Farbstoffe vermitteln soll, kann naturgemäß die Haupteinteilung der Farbstoffe nicht nach ihrer Farbe erfolgen. Es müssten in diesem Falle Farbstoffe nebeneinander abgehandelt werden, welche wie z. B. Englischrot und Karmin bezüglich Herkunft, Haltbarkeit und Verwendbarkeit fundamental verschieden voneinander sind. Die natürlichste Einteilung der Farben ist zunächst jene nach ihrer Zugehörigkeit zu einer der beiden Klassen von Stoffen überhaupt, nämlich den mineralischen oder anorganischen und den organischen. Nach Vorkommen und der Gewinnungsart ergibt sich die Unterabteilung

in natürliche und künstliche Farbstoffe in den beiden Hauptklassen. Diese Einteilungsart ergibt von selbst jene in haltbare und bedingt haltbare d. h. in Normalfarben und Nichtnormalfarben im eigentlichen Sinne. Die folgende natürliche Einteilung der wichtigsten Pigmente für Malerei enthält daher in ihrem ersten Teile die Normalfarben, im zweiten die Nichtnormalfarben. Die Hilfsfarben Kreide, Gips, Spat und Ton sind hier aus didaktischen Gründen vorangesetzt, weil aus diesen chemisch relativ einfach zusammengesetzten Farbstoffen die Methoden der chemischen Untersuchung von Farbstoffen am leichtesten erläutert werden können. In der Reihe der Nichtnormalfarben sind auch einige Mischfarben berücksichtigt.

Natürliche Einteilung der wichtigsten Malerfarbstoffe.

I. Haltbare Pigmente (Normalfarben).

A. Anorganische. (Dem Mineralreiche angehörige.)

1. In der Natur fertig gebildete. (Erdfarben).

Hilfsfarben: Kreide, Gips, Spat, Ton. — Normalfarben: Die Ocker, Terra di Siena, natürliche Rotocker, Bolus, Terra Pozzuoli, Bergzinnober, natürliches Ultramarin, (Lapis Luzuli), Grünerde, Umbra, Graphit.

2. Künstlich hergestellte:

Kalk, Kremserweiß, Zinkweiß, Neapelgelb, Kadmiumgelb, Kadmiumrot, Marsgelb, Englischrot, Caput mortuum, Morellensalz, künstlicher Zinnober, Kobaltblau, Kobaltviolett, künstliches Ultramarin, Chromoxydgrün, Kobaltgrün, Elfenbeinschwarz, Rebenschwarz. — Pariserblau[1]).

B. Organische. (Aus Kohlenstoffverbindungen bestehende aus dem Pflanzen- oder Tierreiche stammende.)

1. Aus natürlichen Farbstoffen erhaltene.

Indischgelb, Wurzelkrapp.

2. Künstliche:

Alizarinlack.

II. Nichtnormalfarben.

A. Anorganische.

Lithopone, Kobaltgelb, die gelben Chromfarben und grünen Mischfarben aus denselben, Kasseler Gelb, Bleiglätte, Mennige, Auripigment, Antimonzinnober, Skarletrot, Smalte, Mineralviolett, die blauen und grünen Kupferfarben, Florentinerbraun.

B. Organische.

Gummigutt, gelbe und braune Pflanzenlacke, Karmin, Indigo, Thioindigo, Kasseler Braun, Van Dyckbraun, Kölner Erde (Kölner Umbra), Kesselbraun (Spanischbraun), Bister (Rußbraun, brauner Lack), Spia, Asphalt, Mumie.

[1]) Das Pariserblau wird als an der Grenze zwischen mineralischen und organischen Farben stehend, an dieser Stelle abgehandelt.

Erster Teil.

Die Farbstoffe.

A. Anorganische Farbstoffe.

6. Kapitel.

Natürliche anorganische Farbstoffe. Erdfarben und Mineralfarben.

a) Hilfsfarbstoffe.

1. Kreide.

Dichter kohlensaurer Kalk: $CaCO_3$.

Die Kreide kommt in der Natur fertig gebildet in den geologischen Erdschichten vor, welche man die Kreideformation nennt und ist über die ganze Erde verbreitet. Große Lager finden sich u. a. auf Rügen, in Dänemark, Schweden, England, Frankreich und Nordamerika. Die Kreide ist der chemischen Zusammensetzung nach kohlensaurer Kalk. Sie ist also, abgesehen von geringen Mengen von Verunreinigungen chemisch nicht verschieden vom durchsichtigen Kalkspat, dem Aragonit oder dem in dünner Schichte durchscheinenden Cararamarmor und hat dieselbe Zusammensetzung wie der dichte Kalkstein der Kalkalpen, der luckige Muschelkalk, der Kalksinter, die Tropf- und Sprudelsteine usw. Die Kreide ist organischen Ursprunges und besteht aus den Überresten (Panzern) von Schaltieren (Foraminiferen und Korallen).

Es ist nun zu beweisen, daß Kreide tatsächlich kohlensaurer Kalk ist. Hierzu ist es notwendig, noch eine Eigenschaft der Kohlensäure kennen zu lernen. Bringt man die Auflösung des beim Verbrennen von Kohlenstoff entstandenen Gases in Wasser, die wässerige Kohlensäure mit Kalkwasser zusammen, so entsteht sofort eine starke

Trübung (Niederschlag) von gebildetem kohlensauren Kalk nach der Gleichung:

$$CO_3H_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O$$

Kohlensäure + Kalkwasser = kohlensaurer Kalk + Wasser.

Da dieser in Wasser unlöslich ist, so scheidet er sich in Form einer Trübung (Niederschlag) ab. Die Bildung dieses Niederschlages ist ein untrügliches Anzeichen des Vorhandenseins von Kohlensäure, eine Reaktion auf dieselbe.

Bekanntlich entsteht beim Mischen des sogenannten Brausepulvers Kohlensäure. Man weist sie nach, indem man einen mit Kalkwasser benetzten Glasstab in das betreffende Gefäß hält. Es erscheint dann an der benetzten Stelle eine Trübung von gebildetem kohlensaurem Kalk. Die freie Kohlensäure entsteht hier dadurch, daß der Weinstein, der eine Bestandteil des Brausepulvers auf das doppelkohlensaure Natron unter Entbindung von Kohlensäure einwirkt, d. h. allgemein ausgedrückt: kohlensaure Salze werden von Säuren unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. Versetzt man nun Kreide in einem Glase mit verdünnter Salzsäure, so entsteht unter Aufbrausen ein Gas, in welchem eine brennende Kerze erlischt, und das Kalkwasser sich trübt. Es wird hierbei also Kohlensäure entwickelt d. h. die Kreide ist ein kohlensaures Salz, ein Karbonat. Es erübrigt sich nachzuweisen, daß die Kreide ein Salz des Metalles Kalzium ist. Zu diesem Zwecke sind einige Reaktionen dieses Metalles zu erwähnen: Bringt man den Staub der Schreibkreide in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so tritt eine gelbrote Färbung derselben ein. Es ist dies die für Kalzium und Kalkverbindungen charakteristische Flammenreaktion. Auf nassem Wege werden in Wasser lösliche Kalziumverbindungen bei Abwesenheit bestimmter anderer Stoffe auf das schärfste nachgewiesen durch Zugabe einer Auflösung von kleesaurem oder oxalsaurem Ammon, das man aus dem Klee darstellen kann. Man erhält sofort einen sehr charakteristischen kristallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalzium, der in Essigsäure unlöslich ist. Nun gibt die Auflösung von Kreide in Salzsäure, nach dem Entfernen der überschüssigen Säure mit oxalsaurem Ammon, den ebenerwähnten Niederschlag, daher ist die Kreide ein Salz des Metalles Kalzium, und es ist im Zusammenhalten damit, daß aus derselben Kohlensäure erhalten werden kann, dargetan, daß die Kreide kohlensaurer Kalk ist, nämlich

$$CaCO_3.$$

Verunreinigungen der Kreide. Reiner kohlensaurer Kalk löst sich vollkommen in Salzsäure auf. Die Kreide enthält geringe Mengen in Salzsäure unlöslicher fremder Beimengungen (1—5 %) zumeist aus Ton oder Sand bestehend. Übersteigt die Menge des Tones 20 %, so nennt man das Mineral mergeligen Kalk oder Mergel. Die Mergel sind stets mehr oder weniger grau gefärbt, geben beim Anhauchen den charakteristischen Tongeruch und eignen sich nur zur Verwendung als Grundkreide. Die Reinheit und Brauchbarkeit einer Kreide kann man also sowohl an ihrer Farbe als auch an der Menge

des Rückstandes erkennen, den sie beim Auflösen in Salzsäure hinterläßt. Als Weißpigment kommt nur die sogenannte reinste Kreide als Schlämmkreide, weiße Kreide, auch Champagnerkreide genannt, in Betracht. Jede Kreide enthält geringe Mengen von Eisenoxyd; die sogenannten dolomitischen Kreiden enthalten kohlensaure Magnesia und sind weniger deckend als die reinen Sorten. Die dunkelgrauen Kreiden enthalten kohlige Bestandteile.

Kreide wird meist als Grundierung für Tapeten, wohl auch in der Zimmermalerei, hauptsächlich aber zur Herstellung von Malgründen für Tempera- und Ölbilder verwendet. Als Farbstoff in Leim und Öl ist sie wegen ihrer geringen Deckkraft und ihres unreinen Tones nicht verwendbar.

Kohlensaurer Kalk oder Kreide ist zwar in reinem Wasser unlöslich, in kohlensäurehaltigem aber beträchtlich löslich. Daher sind die Kalksteinschichten durchziehenden Quellwässer kalkhaltig wie z. B. das Münchener Leitungswasser. Man nennt solche Trinkwässer harte Wässer zum Unterschiede von den nicht kalkhaltigen Wässern (Regenwasser). Beim Kochen oder Verdunsten von hartem Wasser[1]) scheidet sich der aufgenommene kohlensaure Kalk wieder in unlöslicher Form ab und bildet den Kesselstein. Die Tropfsteingebilde, Kalksinter, Sprudelsteine sind Absätze aus kalkhaltigem Wasser. Die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser spielt eine Rolle bei der Frage der Haltbarkeit von Freskogemälden im Freien. Ihre Oberfläche besteht aus einer Decke von kohlensaurem Kalk. Das Regenwasser, das in den Städten größere Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag, ist imstande, die Bildfläche durch Lösung des Kalkes allmählich anzugreifen und so neben der Einwirkung der sonstigen Atmosphärilien zur Zerstörung eines im Freien befindlichen Freskos wesentlich beizutragen.

2. Gips.

Schwefelsaurer Kalk, Annalin, Lenzin $CaSO_4 + 2H_2O$.

Das schwefelsaure Kalzium kommt in der Natur in zwei Modifikationen vor. 1. Wasserhaltig als Gips; Varietäten: das durchsichtige Marienglas, der durchscheinende Alabaster und der derbe kristallinische Gips oder Gipsstein, 2. wasserfrei als Anhydrit. Gips findet sich an verschiedenen Orten der Erde, besonders in den Ostseeprovinzen in mächtigen Lagern. Die Verwendung des Alabasters zur Herstellung von kunstgewerblichen Gegenständen ist bekannt. Für die Zwecke der Gipsformerei, sowie im Baugewerbe, in der Anstreicherei und Malerei kommt nur der Gipsstein oder Fasergips in Verwendung. Zum Unterschiede vom Kalkstein ist Gips in

[1]) Die Prüfung eines Trinkwassers auf Härte geschieht mittels Seifenlösung. Schüttelt man reines (destilliertes) Wasser mit einer solchen, so löst sie sich klar auf und bildet starken Schaum. War das Wasser stark kalkhaltig, so entsteht sofort eine starke milchige Trübung des Wassers, oder ein Niederschlag. Schaumbildung tritt in diesem Falle nicht auf. (Die Erklärung dieser Erscheinung s. u. Fette, Öle; Seifen. 20. Kap. Einleitung.)

reinem warmen Wasser löslich, wenn auch schwer (in 400 Teilen bei 38⁰). Man erhält auf diese Weise das sogenannte Gipswasser. Befeuchtet man damit einen ausgeglühten Platindraht und hält ihn in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so entsteht dieselbe gelbrote Flammenfärbung wie mit Kreidestaub. Das Gipswasser enthält also ein Kalziumsalz. Daß dies der Fall ist, kann auch auf nassem Wege durch Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Ammon zum Gipswasser gezeigt werden. Es fällt hierbei der schon erwähnte charakteristische kristallinische Niederschlag von oxalsaurem Kalzium. Setzt man zu Gipswasser eine Auflösung von Chlorbaryum, so entsteht jener weiße kristallinische, wegen seiner Schwere sich rasch zu Boden setzende und in Salzsäure unlösliche Niederschlag von schwefelsaurem Baryt oder Schwerspat (vergl. Erkennung der Schwefelsäure am Schluß des 1. Kap.), welcher mit diesem Reagens stets erhalten wird, wenn Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz vorhanden sind. Der Gips ist demnach schwefelsaures Kalzium: $CaSO_4$.

Von der Kreide wird Gips im Pulver rasch dadurch unterschieden, daß er sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen ohne Brausen auflöst.

Der Gips wird als Pigment nicht verwendet, da er sehr schlecht deckt. Dagegen dient er häufig als Verschnittmittel zum Aufhellen von bunten Farbstoffen. So kommt sehr viel mit Gips verschnittener Ultramarin vor. Ebenso enthalten sehr viele Sorten von Englischrot als Zuschlag Gips. Zum Nachweise dieses Verschnittes kocht man die Farbstoffe mit Wasser aus, filtriert und teilt das Filtrat in zwei Teile. Zum ersten gibt man Essigsäure und dann oxalsaures Ammon, zum anderen etwas Salzsäure und hierauf Chlorbaryum. Man erhält dann im ersten Falle einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, im zweiten einen solchen von gefälltem Schwerspat, womit die Anwesenheit von Gips nachgewiesen ist.

Als Zuschlag wird der Gips häufig in der wasserfreien (gebrannten) Form angewendet. Nun ist bekannt, daß gebrannter Gips mit Wasser angerührt plastisch wird und nach kurzer Zeit erhärtet (Gipsfiguren). Eine angeriebene Farbe darf während des Malens ihre Konsistenz nicht ändern. Es sind daher mit gebranntem Gips verschnittene Farben weder in der Tüncherei noch in der Fresko- und Mineralmalerei verwendbar, weil sie bald nach dem Anrühren mit Wasser dick und stockig werden und daher nicht oder nur schwer streichbar sind. (Über die Unzulässigkeit eines Gipszusatzes zu Kalkmörtel s. bei Freskomalerei, 15. Kap.)

Die Verwendung des Gipses neben oder an Stelle der Kreide zur Herstellung von Grundierungen für Tafelbilder auf Holz und Leinwand ist bekannt. Der Nachweis eines Kreide- oder Gipsgrundes auf einer Malerleinwand ist aus dem Vorhergegangenen leicht zu führen. Man bringt ein Stück der betreffenden Leinwand in ein Proberohr und erwärmt mit verdünnter Salzsäure. Reiner Kreidegrund löst sich unter Brausen (Kohlensäure) rasch und vollständig auf. Die Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Salmiakgeist und Versetzen mit etwas Essigsäure und oxalsaurem Ammon den Kalk-

niederschlag und keine Reaktion auf Schwefelsäure. Der Gipsgrund löst sich langsam und ohne Brausen auf. Die Lösung gibt die Kalkreaktion und außerdem jene auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum. (Vgl. im 32. Kapitel, Grundierungen: Unterschiede zwischen Kreide und Gipsgrund, sowie Nachweis von Ölbleiweißgrund.)

3. Schwerspat.

Blanc fixe, Permanentweiß, schwefelsaurer Baryt: $BaSO_4$.

Schwerspat kommt in der Natur ausnahmsweise in durchsichtigem großkristallinischem Zustande, meist aber in derben undurchsichtigen Massen vor. Er zeichnet sich vor allen anderen chemischen Verbindungen durch seine Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien aus und wird nur von heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Man kann ihn also praktisch als das unlöslichste aller Salze bezeichnen. Schwerspat ist auch wetter- und glühbeständig und verträglich mit allen übrigen Farbstoffen; von Schwefelwasserstoff wird er im Gegensatze zum Bleiweiß nicht geschwärzt. Er würde also ein ideales weißes Pigment darstellen, wenn er nicht den Fehler besäße, schlechter als die besten weißen Deckfarben, wenn auch besser als Kreide, Ton Gips usw. zu decken. Er kann daher weder das Bleiweiß noch das Zinkweiß ersetzen.

Künstlicher Schwerspat, gefälltes schwefelsaures Baryum. Fällt man Lösungen von Baryumsalzen mit Schwefelsäure oder in Wasser löslichen schwefelsauren Salzen der Alkalien (Glaubersalz, schwefelsaures Natron), so fällt der schon beim Gips erwähnte schwere weiße Niederschlag von schwefelsaurem Baryt aus, der in seiner chemischen Zusammensetzung identisch mit dem natürlichen Schwerspat ist, jedoch etwas andere optische Eigenschaften hat als dieser. Da er feiner verteilt und voluminöser ist als dieser, so deckt er etwas besser als natürlicher Spat und findet dieser für manche Ver-Verwendungszwecke in der Farbenfabrikation mehr Verwendung als ersterer.

Die Erkennung des Schwerspates oder gefällten Baryumsulfates als Zusatz zu einer Farbe ist sehr einfach, wenn es sich um in Säuren lösliche Farbstoffe handelt. Er bleibt beim Erwärmen der betreffenden Farbstoffe wie Bleiweiß, Zinkweiß, Chromgrün usw. mit den geeigneten Säuren als schwerer weißer, sich rasch zu Boden setzender Niederschlag zurück. Zur Identifizierung und Unterscheidung von anderen, in Säuren ebenfalls unlöslichen weißen Zuschlagsmaterialien wie Ton usw., dient eine Operation, die man das Aufschließen nennt. Dieses beruht auf einem chemischen Vorgange, den man Wechselzersetzung nennt. Da diese auch bei Gemischen von Farbstoffen vorkommen kann (s. unverträgliche Farbenmischungen), so ist hier mit diesem chemischen Vorgange vertraut zu machen.

Wenn von zwei salzartigen oder sonstigen chemischen Verbindungen die eine einen Bestandteil enthält, der zu einem Bestandteil der anderen Verbindung eine besonders große Affinität besitzt, so

tritt beim Zusammenkommen beider Verbindungen unter besonders günstigen Bedingungen wie in Lösung, in der Wärme usw. chemische Einwirkung in der Weise ein, daß sich die betreffende prädestinierte Verbindung bildet. Da hierbei beide ursprüngliche Verbindungen verändert werden, indem sie ihre Bestandteile austauschen, so nennt man derartige Vorgänge Wechselzersetzungen. Die Aufschließung des Schwerspates mit Soda ist eine solche. Sie findet in der Schmelzhitze statt. Bei dieser Temperatur äußern sich die Affinitäten oft anders als bei gewöhnlicher Temperatur. Während bei dieser Temperatur die Schwefelsäure eine sehr große Affinität zum Baryum besitzt und daher leicht schwefelsauren Baryt bildet, erlangt sie in der Schmelzhitze eine größere Verwandtschaft zum Alkalimetall der Soda; es bildet sich daher aus schwefelsaurem Baryum und Natriumkarbonat das schwefelsaure Natron und infolgedessen auch kohlensaures Baryum. Die Metalle der betreffenden Salze haben also die Säureradikale gegeneinander ausgetauscht; daher der Name Wechselzersetzung.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = SO_4Na_2 + BaCO_3$$

Schwefelsaures Baryum +
kohlensaures Natron = schwefelsaures Natron + kohlensaures Baryum.

Das gebildete schwefelsaure Natron ist in Wasser leicht löslich und kann daher durch Auswaschen entfernt werden. Das hinterbleibende kohlensaure Baryum ist in verdünnter Salz- oder Salpetersäure leicht löslich. Man hat also den unlöslichen Schwerspat durch die Operation des Aufschließens in unmittelbar bezw. mittelbar wasserlösliche Verbindungen übergeführt und ihn so der Verarbeitung auf lösliche Barytsalze zugänglich gemacht, die u. a. zur Herstellung von Barytgelb dienen. Gleichzeitig aber ist hierdurch auch seine Zusammensetzung ermittelt. Die Operation des Aufschließens zur Ermittelung der Zusammensetzung von in Säuren unlöslichen chemischen Verbindungen wird auch bei den durch Säuren unangreifbaren natürlichen S i l i k a t e n, oder Verbindungen der Kieselsäure mit Erdalkali- und Schwermetallen z. B. den Tonen, Ockern usw. angewendet.

Das schwefelsaure Baryum kommt gemengt mit Zinksulfid als Bestandteil des künstlichen Farbstoffes Lithopone vor. (S. diesen 8. Kap. Ziff. 1.)

Schwerspat und gefälltes Baryumsulfat als Verschnittmittel bezw. Unterlagen für bunte Farbstoffe. Diese beiden Materialien kommen wegen ihrer Unveränderlichkeit und da sie unter den billigen mineralischen weißen Farbstoffen die größte Reinheit des Tones und relativ größte Deckfähigkeit besitzen in ausgedehntem Maße bei der Fabrikation und Verdünnung bunter Farben in Anwendung. Als Verschnittmittel und zur Herstellung billiger Anstrichfarben wird meist der gemahlene natürliche Schwerspat verwendet. Die damit hergestellten Verschnittfarben werden durch einfaches Mischen mit dem Spat in Kollergängen erhalten. Dagegen ist die Verwendung des gefällten schwefelsauren Baryts zumeist eine andere. Er dient

als Unterlage oder Substrat für solche Farbstoffe, die entweder in der gewünschten Nuance auf andere Weise nicht erhalten werden können, oder als deckende Unterlage für organische Farblacke, welche wegen ihrer geringen Deckfähigkeit sich ohne dieses Substrat zur Verwendung als gewerbliche Anstrichfarben nicht eignen würden. In den meisten Fällen wird hier das Barymsulfat nicht als solches dem Farbstoff beigemischt, sondern mit demselben in einer Operation ausgefällt, und gelangt so in seiner feinsten Verteilung zur Wirkung, die dann auch die Erzielung besonderer Nuancen des betr. Farbstoffes ermöglicht, die man auf dem gewöhnlichen Wege des Zusatzes nicht erreichen würde. Es ist daher die Verwendung des schwefelsauren Baryts in solchen Fällen wesentlich anders zu beurteilen, als da wo er nur als Verdünnungsmittel für den Farbstoff wirkt.

Die Anwendung des Spates als Verschnittmittel, also in Fällen, wo er nur zur Verdünnung eines sattfarbigen Farbstoffes dient, hat zu zahlreichen Beanstandungen dann geführt, wenn die Verschneidung über ein gewisses Maß hinaus getrieben war, wodurch diese Farben wegen ihrer geringen Ergiebigkeit minderwertig wurden, und der Preis der Ware im Mißverhältnis zur Menge des Zusatzes stand. Es wird besonders bei sehr ausgiebigen Farben mittels des Verschneidens sehr viel verdient. Der Konsument ist selten in der Lage durch eine chemische Analyse feststellen zu lassen, ob der Preis im richtigen Verhältnis zur Menge an Verschnittmittel steht und sucht daher durch die Forderung des Zusatzes des Buchstabens (V) unter Angabe des Prozentgehaltes der Farbe an Verschnittmittel über den Geldwert dieser Farben sich Aufschluß zu verschaffen.

4. Ton.

Kaolin. China clay.

Der Ton wird in der Malerei und Anstreicherei wegen seines geringen Deckvermögens sehr selten als Pigment gebraucht und kommt als reinste Varietät nur in der Aquarellmalerei in Anwendung. Die Hauptverwendung findet er als Zuschlagsmaterial zur Aufhellung von Pigmenten und als Substrat bei der Fabrikation organischer Farblacke.

Die Tone sind Verwitterungsprodukte der Urgesteine wie Granit, Gneiß und Porphyr. Der Granit, das festeste Urgestein das man kennt, das beste und teuerste Baumaterial ist ein Gemenge von Quarz, oder kristallisierter Kieselsäure, Glimmer, — einem Tonerde-Magnesiasilikate — und Feldspat, einer chemischen Verbindung von Tonerde und Kali oder Natron mit Kieselsäure (Silicat). Das Gemenge dieser drei Mineralien, welches im feuerflüssigen Zustande aus dem Erdinnern emporgestiegen und an der Oberfläche erstarrt ist, verfällt dem allmählichen Verwitterungprozesse wie alle anderen zusammengesetzten Gesteinsarten, dessen Endresultat die Zerlegung dieser komplizierten Verbindungen in einfachere ist. Es sind zwei Arten von Einwirkungen der Atmosphärilien, die mechanische und die chemische, welche im Wechsel und vereint die härtesten Gesteine zerlegen. Die mechani-

schen Einflüsse, wie die scheuernde Wirkung des Wassers, die Ausdehnung durch die Wärme, die zerklüftende des Eises usw. bereiten die Gesteinsmassen durch mechanische Zerkleinerung für die Einwirkung der chemisch wirkenden Atmospärilien vor. Unter diesen ist vor allem die schon erwähnte Lösung von Karbonaten oder kohlensauren Salzen, wie Kalkstein, Marmor, aber auch von Phosphaten, wie Apatit, Phosphorit usw. durch Kohlensäure enthaltendes Wasser zu nennen, wodurch aus einem Gesteine zunächst diese Gemengteile herausgelöst werden. Nächst dem kohlensauren Wasser ist es letzteres selbst, welches durch Hydratisierung zur Entstehung von in Wasser löslichen Verwitterungsprodukten Anlaß gibt. So wird hierdurch zunächst ein Bestandteil des Granites, Gneißes usw. der Feldspat in der Weise zerlegt, daß sich in Wasser lösliches Kaliumsilikat, das Kaliumwasserglas bildet.

Auf dieses wirkt dann im weiteren Verlaufe des Verwitterungsprozesses Kohlensäure zerlegend ein unter Bildung von Kieselsäurehydrat und kohlensaurem Kali oder Pottasche. Letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und dient direkt zur Ernährung der Pflanzen, weshalb- Granit- bezw. Feldspathaltige Boden zu den fruchtbarsten gehören.

Von dem im Granite ursprünglich enthaltenen Feldspate bleibt also nur Tonerdesilikat oder Ton als nicht weiter verwitterbarer Rest neben dem Quarze und Glimmer zurück. Diese Verwitterungsprodukte lagern sich nun, wenn sie in Wasser aufgeschlämmt waren, in der Reihe nach ihren spez. Gewichten derart, daß der leichtere Ton die oberste Schicht bildet.

Die Betrachtung des Verwitterungsprozesses der Urgesteine und Bildung des Tones aus ihnen zeigt, welche Einflüsse man im Laufe der Zeit bei im Freien befindlichen Bildwerken der Freskotechnik usw. zu erwarten hat und liefert den Hinweis, daß man um ihre Erhaltung einigermaßen zu sichern, hier die Natur in der Art der Bildung der Gesteine so gut wie möglich nachahmen, d. h. die Gemälde gewissermaßen versteinern müßte, was in der Mineralmaleri tatsächlich mit beträchtlichem Erfolge geschieht.

Der aus reinem Feldspat durch Verwitterung entstandene und nicht nachträglich durch Eisenoxyde, Sand usw. verunreinigte Ton ist rein weiß. Er kommt an seinen Bildungsstätten abgelagert in reinster Form als Porzellanton oder Kaolin, China-Clay vor. Vom Orte der Entstehung durch Wasser hinweggeführter Ton ist meist mit den obigen Materialien und Kreide verunreinigt und führt je nach Menge und Art dieser Beimengungen die Namen Letten, Löß, Lehm, Tonmergel usw.

Reiner Kaolin darf mit Salzsäure nicht brausen (Abwesenheit von Kreide) und sich darin nicht lösen. Er wird jedoch durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zerlegt unter Bildung von schwefelsaurer Tonerde und Ausscheidung von Kieselsäure. Erstere, sowie das Doppelsalz mit Kaliumsulfat, der Alaun, dienen zur Herstellung des hochroten und rosa Krapplackes, sowie einer großen Menge von Teerlacken.

Ton ist ein Silikat, d. h. ein Salz der Kieselsäure SiO_3H_2 mit dem Metalle Aluminium (Al). Die Kieselsäure kommt in der Natur in freiem Zustande als Quarz und Opal vor.

Der Quarz hat eine der Kohlensäure ganz analoge Zusammensetzung:

IV	IV
CO_2	SiO_2
Kohlensäure-(anlydrid).	Quarz (Kieselsäureanhydrid).

Quarz ist also ein Oxyd des Metalloides Silicium = Si. Wie die Kohlsäure bildet die Kieselsäure Salze mit Metallen z. B.

CO_3Ha_2	SiO_3Na_2
kohlensaures Natron (Soda)	kieselsaures Natron (Natronwasserglas).

Die Salze der Kieselsäure mit Alkalimetallen (Kalium, Natrium) sind in Wasser löslich; daher der Name Wasserglas (s. dieses). Die wahren Gläser sind Gemische von Silikaten der Alkalien, und Kalksilikat, so das gewöhnliche Fensterglas; sie sind in Wasser unlöslich und durchsichtig. Bleisilikat kommt in den sog. Bleigläsern (optische Gläser) vor. Tritt an Stelle von Alkali, Kalk oder Blei das Aluminium, so hat man ein undurchsichtiges Silikat den Ton.

Ton ist ein wasserhaltiges Silikat von der allgemeinen Formel

$$Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_2 \cdot (OH_2)_2.$$

Er wird, wenn er als Zuschlag zu einer Farbe gegeben und diese in Salzsäure löslich ist, wie der Spat dadurch erkannt, daß er ungelöst zurückbleibt. Um ihn vom Spat zu unterscheiden, der bei Behandlung des Pigmentes mit Salzsäure ebenfalls zurückbleiben würde, muß man ihn wie diesen aufschließen, was durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der erkalteten Lösung in Wasser oder besser durch Schmelzen mit Soda geschehen kann. Man erhält auf letztere Weise die dem Tone zugrunde liegende Tonerde oder das Aluminiumoxyd in der Form seines Hydrates und kann dasselbe dann leicht isolieren und charakterisieren.

Es gibt eine schöne Reaktion, um reine Tonerde zu erkennen. Man erhitzt sie nach dem Befeuchten mit einer Lösung von rotem Kobaltsalz (salpetersaurem Kobaltoxydul) auf Kohle mit der Gebläselampe. Nach einiger Zeit erscheint die Tonerde blaugefärbt. Die entstandene Farbe ist das Kobaltblau eine Verbindung von Tonerde mit Kobaltoxyd ein sog. Kobaltaluminat. Dieser Farbstoff wurde von dem Franzosen Thénard entdeckt und wird daher auch Thénardsblau genannt. Um ihn schön zu erhalten muß die Tonerde eisenfrei sein.

Die Tone sind wie schon erwähnt wurde, die Substrate aller gelben und roten Ocker und Umbraarten.

b) Hauptfarben, Normalfarben.

1. Die gelben Ocker.

Die natürlichen gelben Erdfarben gehören zu den ältesten bekannten Farbstoffen und wurden wahrscheinlich schon in der prähistorischen Zeit zum Anstrich verwendet. Im römischen Altertum unterschied man, wie schon angeführt, verschiedene Sorten von Ockern und kannte auch das Brennen derselben. In geologischer Hinsicht sind diese Erdfarben Verwitterungsprodukte älterer feldspathaltiger eisenschüssiger Gesteinsarten, also im wesentlichen Tone, die infolge ihres Gehaltes an Eisenoxydhydrat gelb gefärbt sind. Die Ocker sind also chemisch betrachtet keine Einzelindividuen wie Gips, Schwerspat usw., sondern Gemische aus einem weißen Substrat (Ton) und wechselnden Mengen färbender Beimengungen (Eisenoxydhydrat). Sie gehören also in die Klasse der natürlichen Substratfarben. Als akzessorische Bestandteile oder natürliche Verunreinigungen kommen vor Gips, Kreide und Baryt, sowie organische Stoffe. Die Unterschiede in der Farbe und dem sonstigen Verhalten der verschiedenen Ocker sind bedingt durch die wechselnden Mengen des färbenden Bestandteiles, der Beschaffenheit des Substrates und der Menge und Qualität der genannten Verunreinigungen. Hauptfundorte in Europa sind in Italien, Frankreich, Spanien, England und Deutschland. Unter den letzteren Vorkommnissen sind die oberpfälzischen und fränkischen Ocker sehr bemerkenswert wie z. B. die Oberebersbacher Ocker, Amberger Gelb usw.[1]). Als die besten gelten die italienischen und französischen. Die Verarbeitung der Ocker für die Zwecke der Anstreicherei und Malerei beschränkt sich meist auf Pochen, Mahlen und Schlämmen. Auf diese Weise werden fremde organische Beimengungen und Sande entfernt; sodann folgt das Trocknen an der Sonne und ev. weitere Verarbeitung in Mahlwerken. Je nach der Farbe unterscheidet man Lichtocker, Goldocker, (Satinober), Mittelocker und Dunkelocker.

Die maltechnischen Eigenschaften der natürlichen Ocker variieren je nach ihrer Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen. Gegen die Einwirkungen des Lichtes und der Atmosphärilien sind sie vollkommen beständig, mischbar mit allen anderen permanenten Farben und in allen Mahltechniken verwendbar. Sie verlangen ziemlich viel Öl; Lichtocker ca. 40—60%, Goldocker ca. 70% (Ludwig). Die Trockenfähigkeit ist eine mittlere. Die Ocker gehören zu den Deckfarben; die Deckfähigkeit ist jedoch nicht so groß wie die der besten Deckfarben, weil der Träger dieser Eigenschaft der Ton nur mittelmäßig deckt, und ist infolge des wechselnden Ton- und Wassergehaltes der verschiedenen Ockerarten sehr verschieden. Die lichteren Sorten, welche relativ viel Ton enthalten, decken stärker als die tiefer gefärbten z. B. Goldocker. (Vgl. das unter Substratfarbstoffe bezüglich der Ocker Erwähnte).

---

[1]) Laubmann: Die natürlichen Erdfarben und Schreibmaterialien in Bayern: Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1880.

Die bei Ockern häufig beobachtete Erscheinung des Nachdunkelns beruht hauptsächlich auf zwei Ursachen: 1. Auf dem relativ großen Ölverbrauch derselben und 2. darauf, daß alle nicht absolut reinen Tone beim Befeuchten sich grauer färben als sie im trockenen Zustande sind. Ausnahmsweise kommen bei ungebrannten Ockern auch bituminöse Beimengungen als Ursache eines allmählichen Nachdunkelns in Betracht, da diese sich teilweise im Öle lösen und daher mit diesem an die Oberfläche steigen.

Chemische Analyse und Verunreinigungen: Die Ocker erkennt man leicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure. Es löst sich ohne daß Aufbrausen stattfindet das beigemengte Eisenoxydhydrat mit gelber Farbe auf. Der Eisengehalt kann durch Zugabe von gelbem Blutlaugensalz zu einer filtrierten Probe an dem auftretenden Niederschlag von Pariserblau erkannt werden. Der in Salzsäure unlösliche Ton setzt sich nach einiger Zeit als undurchsichtiger fast weißer Niederschlag zu Boden (vgl. Terra di Siena). Die Ocker sollen keine in Wasser löslichen Bestandteile (Gips) enthalten. Das Vorhandensein von Kreide wird durch Aufbrausen einer mit Wasser ausgekochten erkalteten Probe auf Zusatz von Salzsäure erkannt. Reine Ocker geben beim Erhitzen im Glasrohr nur Wasser ab (Brennen). Reagiert es sauer, so sind basische Sulfate von Eisen oder bituminöse Substanzen vorhanden, Verunreinigungen, die besonders in der Ölmalerei schädlich wirken. Letztere Stoffe werden auch an dem brenzlichen Geruche erkannt, der beim Brennen der betr. Ocker auftritt. Manchmal werden mindere Ocker mit Chromgelb geschönt und dann als Goldocker in den Handel gebracht. Kocht man sie mit Kalilauge und filtriert, so erhält man in diesem Falle eine gelbe Lösung, die beim Übersättigen mit Essigsäure einen Niederschlag von Chromgelb[1]) gibt. Gelbe Teerfarbstoffe als Schönungsmittel erkennt man durch Kochen einer Probe mit Weingeist und etwas Essigsäure an der Gelbfärbung die das Filtrat zeigt. Als Seltenheit mag das natürliche Vorkommen von Schwerspat als akzessorischer Bestandteil von Ockern erwähnt werden. Das sog. „Brennen“ der Ocker ist wissenschaftlich betrachtet eine Wasserentziehung. Hierbei geht das Eisenoxydhydrat unter Abgabe von Wasser in Eisenoxyd über. Da letzteres rot gefärbt ist, so sind die gebrannten Oker braunrot oder rötlich. Die Nuance hängt u. a. von der angewendeten Temperatur ab.

Terra di Siena. Diese gewöhnlich zu den Ockern gezählte Erdfarbe unterscheidet sich maltechnisch von diesen wesentlich dadurch, daß sie ausgesprochene Lasurfarbe ist. Dies läßt vermuten, daß sie eine andere chemische Zusammensetzung hat als die Ocker. Kocht man echte Sienaerde mit konz. Salzsäure, so entsteht im Gegensatze zu den Ockern in kurzer Zeit eine halbdurchsichtige Gallerte, indem fast der ganze Farbstoff zersetzt wird unter Ausscheidung

---

[1]) Als Fußbodenfarbe kommt ein mit Chromgelb gemischter Ocker unter der Bezeichnung „Chromocker“ besonders in Norddeutschland viel in den Handel. Der Zusatz von Chromgelb dient hier hauptsächlich dem Zwecke des rascheren Trocknens der betr. Ölfarbe.

von gelatinöser Kieselsäure. Die Lösung ist tiefbraungelb gefärbt, da der Eisengehalt der Siena relativ viel größer ist als jener der Ocker. Es hinterbleibt als unlöslicher Rückstand meist nur eine sehr geringe Menge Ton. Dieser ist also bei Sienaerden Nebenbestandteil, bei den Ockern Hauptbestandteil. Die Lasurfähigkeit der ersteren ist daher eine Folge der chemischen Zusammensetzung. Die Sienaerden sind im wesentlichen Gemenge von Eisen- und Tonerdehydrat mit Kieselsäurehydrat als Substrat, also von Verbindungen mit relativ sehr niedriger Lichtbrechung und müssen daher lasierend wirken. Die Angabe von Gentele, daß sie Schwefelsäure in Form von Sulfaten enthalten, konnte an einer Reihe von natürlichen Sienaerden nicht bestätigt gefunden werden. Sienaerden kommen hauptsächlich in Toskana und am Harze vor. Manche der deutschen, oberpfälzischen und fränkischen Ocker nähern sich in ihrer Zusamensetzung und Lasurfähigkeit derart den typischen Sienaerden, daß sie, wie schon erwähnt, mit dem Namen deutsche Sienaerden zu bezeichnen wären.

Die rohe Sienaerde enthält bis zu 80% Wasser und wird an der Sonne getrocknet. Sie bildet dann gelbbraune bis dunkelbraune oder sogar schwarzbraune harte Stücke von muscheligem glänzendem Bruche und enthält in diesem Zustande noch ca. 20—25% Wasser, welches chemisch gebunden ist. Man erkennt schon an dem äußeren Ansehen der Stücke leicht, daß diese Erdfarbe eine Lasurfarbe ist. Sie braucht nach Pettenkofer 241%, nach H. Ludwig 159% Öl und trocknet daher sehr langsam. Die Angaben über starkes Nachdunkeln rühren wahrscheinlich von dem großen Überschusse von Öl her, mit dem diese Farbe meist angerieben wird. Ihre Mischbarkeit mit anderen Farben ist unbeschränkt. Durch Brennen wird sie ähnlich den Ockern deckender, doch naturgemäß wegen fast völligem Fehlen des deckenden Substrates Ton bei weitem nicht so deckend wie die gebrannten Ocker. Nach Fernbach soll ungebrannte Siena in Öl möglichst vermieden werden, da sie auswächst.

Eine Reihe von hellgraubraunen durch geringe Mengen von Manganoxyden gefärbten Ockern kommt unter dem Namen Rehbraun im Handel vor. Künstliche derartige Farben sind Gemische aus Umbra und Ockern. Es kommen aber auch solche künstliche Rehbraune oder helle Umbraune vor, welche aus Ockern mittels Kohleschwarz hergestellt sind. Man erkennt diese Produkte meist schon durch Aufschlämmen in Wasser und Absitzenlassen, wobei die Kohle sich nach oben begibt, oder durch Aufkochen mit Salzsäure, wodurch diese sich ebenfalls an der Oberfläche abscheidet.

Die im Handel mit Ockern und anderen Erdfarben durch Mischen untereinander und fremde Zusätze vorkommenden Mißstände haben zum Teile eine natürliche Ursache in dem Umstande, daß diese Farberden bezüglich des Tones oft schon in ein und derselben Grube in verschiedener Qualität anstehen und von verschiedenen Fundorten selten in derselben Nuance erhalten werden. Man sucht daher, um nach Muster liefern zu können, den gewünschten Ton durch Mischen zu erzielen. Hierbei laufen auch manchmal Operationen unter, welche

wie das Schönen mit Chromgelb usw. zu verwerfen sind, wenn die betr. Farbe nicht durch den Buchstaben (S) oder die Bezeichnung „Chromocker" gekennzeichnet ist.

2. Die natürlichen Rotocker (Eisenoxydfarben).

Diese sind wie die Gelbocker gefärbte Tone. Das färbende Prinzip ist jedoch hier nicht Eisenhydrat, sondern Eisenoxyd. Die Rotocker kommen meist in den vulkanischen Gegenden vor und sind als natürlich gebrannte Ocker zu betrachten. Sie sind, wie schon kurz erwähnt, ebenfalls seit dem Altertum bekannt unter den Namen lemnische Erde Sinopia oder Rubrica und finden sich in Italien (terra rossa, terra di Treviso), am Harz, in Oberhessen usw. Hierher gehören auch der Rötel, die rote Schreibkreide und der rote Bolus, ein durch Eisenoxyd gefärbter reiner Ton, der im 17. Jahrhundert vielfach als Malgrund verwendet wurde und von dem die Sage geht, daß er „durchwachse", d. h. im Laufe der Zeit in den obersten Schichten des Bildes dringe. Es liegt hier eine falsche Deutung einer tatsächlich auftretenden Erscheinung vor, die darin besteht, daß man bei vielen derartigen Bildern das Rot des Bolus durchscheinen sieht. Man hat es hier nur mit einer über das vom Künstler ursprünglich gewollte Maß hinausgehenden Wirkung des Untergrundes zu tun, die dadurch entsteht, daß die bemalte Fläche allmählich dünner und durchsichtiger wurde. Rote Puzzuolanerde ist ein in vulkanischen Gegenden wie in der Nähe von Puzzuoli bei Neapel vorkommendes Pigment, das ein sogen. natürlicher Zement, d. h. ein durch vulkanische Prozesse teilweise aufgeschlossenes Silikat ist. Zum Unterschiede vom Tone enthält sie außer Tonerde noch wenig Kalzium, Magnesium, Kali und Natron als wesentliche Bestandteile. Die Farbe der Puzzuolanerde rührt von beigemengtem Eisenoxyd her. Nach dem Auskochen mit Wasser braust echte Puzzuolanerde auf Zusatz von Salzsäure nicht auf, da sie keine Kreide enthält. Unter diesem Namen kommen häufig Gemische von Eisenrot mit Kreide in den Handel. Sie werden an dem starken Aufbrausen beim Versetzen mit Salzsäure und den sehr beträchtlichen Mengen Kalzium, die sie enthalten, sofort erkannt.

3. Grünerde.

(Veroneser Grün, Tyroler Grün, Seladongrün, Kaadener Grün, terra verde minerale).

Die Grünerde ist ein in der Natur vorkommendes Silikat von einer Zusammensetzung ähnlich den Tonen, doch enthält sie als wesentliche Bestandteile neben Tonerde noch ähnlich der Puzzuolanerde, Magnesiumoxyd und Kali.

Das färbende Prinzip ist Eisenoxydulsilikat. (Vergl. die Oxydationsstufen des Eisens im 1. Kapitel: Ungesättigte Verbindungen). Sie ist ähnlich den Tonen ein Verwitterungsprodukt älterer Gesteinsarten (Augite) und war schon im Altertum als Malerfarbe bekannt.

Hauptfundorte sind: Der Monte Baldo am Gardasee (Veroneser Erde), Tyrol, Böhmen, Polen, der Harz und Cypern. Die Farbe wechselt vom hellsten Graugrün bis zum dunklen Lauchgrün. Die Veroneser und cyprische Grünerde sind die geschätztesten Sorten.

Erkennung: Echte Grünerde ist zum Unterschiede von der Puzzuolanerde ein durch Mineralsäuren nicht zersetzbares wasserhaltiges Silikat. Sie gibt beim Kochen mit Salzsäure nur relativ geringe Mengen ihres Eisengehaltes ab und zwar das infolge eines teilweisen Verwitterungsprozesses beigemengte Eisenoxyd. Dieses beeinträchtigt den Farbton der Grünerde und wird, wie schon erwähnt, für die Zwecke der Verwendung dieser Farbe in der Kunstmalerei häufig mit Salzsäure ausgezogen. Die Analyse auf ihre Bestandteile wird durch Aufschließen mittels Soda eingeleitet.

Bald nach dem Auftauchen der ersten Anilinfarbstoffe wurden minderwertige und hell gefärbte Sorten von Grünerde mit Lösungen von solchen Farbstoffen wie Malachitgrün, Säuregrün, Brillantgrün, aufgefärbt (geschönte Grünerde). Diese Produkte waren naturgemäß wenig lichtecht, indem die Auffärbung nach kurzer Zeit verschwand. Es hat gerade die frühere Praxis der Schönung von Grünerde mit Recht viel dazu beigetragen, den Ruf der Teerfarbstoffe in dieser Verwendung zu beeinträchtigen. In neuerer Zeit ist hier insoferne eine Wandlung eingetreten, als man fand, daß ganz bestimmte Sorten von Grünerde und andere natürliche Silikate von stark saurem Charakter mit den erwähnten basischen grünen Teerfarbstoffen innige chemische Verbindungen eingehen, in welchen sich die betr. Farbstoffe in bezug auf das Licht wesentlich echter verhalten als die nicht auf diesen Substraten niedergeschlagenen Farbstoffe. Die fernere Wahrnehmung, daß diese Farbstoffe in Verbindung mit solchen sauren Silikaten auch kalkecht sind, also nicht wie die grünen Teerfarbstoffe der Malachitreihe im Kalk sofort zugrunde gehen, war äußerst überraschend und ihre Ursache ist noch nicht völlig aufgeklärt. Sie gab jedoch Veranlassung, diese neuen Farbstoffe als Strichfarben in die Tüncherei unter dem Namen „Kalkgrüne“ einzuführen. Die besten derartigen Farbstoffe lassen bei einer Belichtungsdauer von 1 1/2 Jahren nur eine schwache Verfärbung ins Grauschwarze erkennen und können daher zu gedachtem Zwecke verwendet werden. (Näheres s. unter Teerfarbstoffe 13. Kap.). Beim Brennen gibt die natürliche Grünerde Wasser ab und nimmt infolge eingetretener Oxydation eines Teiles des gebundenen Eisenoxyduls zu Eisenoxyd hellgrünlichbraune Farbe an. (Gebrannte Grünerde.) Sowohl die natürliche als die gebrannte Grünerde sind vollkommen permanent, mit allen anderen haltbaren Farben mischbar und in allen Maltechniken anwendbar. Die Verarbeitung erfolgt wie bei den Ockern durch Schlämmen. Alle Grünerden enthalten wechselnde Mengen von kohlensaurem Kalk. Je nach der Menge der akzessorischen Bestandteile (Ton usw.) unterscheidet man deckende (böhmische) und mehr lasierende (Veroneser Erde) Varietäten. Der Ölverbrauch beträgt 80—100%; die Trockenfähigkeit ist eine mittlere. Grünerden werden sowohl in der Tüncherei als in der Kunstmalerei verwendet.

4. Mineralische Umbra.

Umbrabraun, Umbraun.

Es gibt eine große Anzahl von Varietäten der Umbra vom hellen Sienabraun, bis zum dunklen Manganbraun. Sie findet sich auf Cypern, Sizilien, in der Türkei, Italien und Deutschland. Erstere Sorte ist die geschätzteste. Allen diesen echten mineralischen Umbrasorten ist gemeinsam, daß sie keine organischen Substanzen (Braunkohle, Huminsubstanzen) enthalten, also beim Erhitzen im Proberohr nur Wasser und keine brenzlich riechenden Bestandteile abgeben, sowie in Kalilauge unlöslich sind. Die Umbren sind ähnlich den Ockern Tone mit relativ viel Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydraten als wesentlichen färbenden Bestandteilen. Von letzteren rührt die dunkle Farbe her. Man erkennt echte Umbra sofort an dem Chlorgeruch, der beim Erwärmen mit Salzsäure auftritt. Alle natürlich vorkommenden Manganoxyde (Braunstein, Manganit usw.) haben nämlich die Eigenschaft, beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor zu entwickeln (Chlorgasdarstellung); durch Mischen von Ockern mit Schwarz künstlich hergestellte Umbraune geben diese Reaktion nicht. Der Gehalt der Umbra an Manganoxyden kann noch auf eine andere Weise nachgewiesen werden. Schmilzt man in einem Porzellantiegel etwas Soda und Salpeter und gibt in die Schmelze ein Körnchen Umbra, so färbt erstere sich sofort dunkelgrün von gebildetem mangansaurem Alkali. Löst man die Schmelze in wenig Wasser, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die auf Zusatz von Essigsäure unter Bildung von übermangansaurem Alkali rot wird.

Die Reinigung der natürlichen Umbra zum Zwecke der Verwendung als Malerfarbe erfolgt ähnlich jener der Ocker durch Mahlen und Schlämmen. Beim Brennen gibt sie wie diese Wasser ab und nimmt einen tief rotbraunen Ton an. (Gebrannte Umbra.) Umbra ist vollkommen permanent und mischbar und in allen Maltechniken verwendbar. Sie verlangt 80—100% Öl, gehört zu den deckenden Farben und infolge ihres Mangangehaltes zu den besten Trocknern. Die unter den Namen Kastanienbraun, Sammetbraun, Manganbraun im Handel befindlichen Farbstoffe, sind Abfall- und Verwitterungsprodukte von Eisenerzlagern und im wesentlichen Gemische von Eisenoxydhydrat und Manganoxyden mit wechselndem Gehalt an Ton.

5. Natürlicher Zinnober.

Bergzinnober, rotes Schwefelquecksilber, HgS.

Das Quecksilber kommt in der Natur nur selten gediegen vor; meist in der rotgefärbten Verbindung mit Schwefel, die Zinnober genannt wird. Hauptfundorte sind Almaden in Spanien, Idria in Krain, Kalifornien und China. Zinnober findet sich auch in Wolfsberg und Moschellandsberg in der Rheinpfalz, und war schon im Altertum unter dem Namen cinnabaris, vermiculus und minium bekannt. Ersterer ist persischen Ursprunges und bedeutete ursprünglich Drachenblut. Vermiculus stammt von vermes = Wurm, ist die lateinische Bezeichnung für Kermes. Der Zinnober wurde also im Altertum viel-

fach mit Drachenblut und dem Kermesfarbstoff verwechselt. (Näheres über die Etymologie des Wortes Zinnober s. u. Farbennomenklatur im 3. Kapitel). Daß Zinnober eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Schwefel ist, kann leicht auf experimentellem Wege gezeigt werden. Erhitzt man ein Gemisch von gepulvertem Zinnober mit Eisenfeile in einer Retorte mit Vorlage, so tritt nach einiger Zeit im Halse derselben ein spiegelnder Beschlag von Quecksilber auf, das sich in der Vorlage als Kugel sammelt. Der Zinnober enthält also Quecksilber. Versetzt man nachdem dieses vollständig ausgetrieben ist, den erkalteten Retortenrückstand mit verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Es entstand also beim Erhitzen von Zinnober mit der Eisenfeile eine Verbindung von Schwefel mit Eisen, das Schwefeleisen das, wie schon gezeigt, die Eigenschaft hat, durch Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden. Der auf diese Weise nachgewiesene Schwefel konnte aber ursprünglich nur an das Quecksilber im Zinnober gebunden gewesen sein. Dieser ist also eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Schwefel, nämlich

$$(Hg\,S)\,x$$

Schwefelquecksilber.

Dieses bildet zwei Modifikationen. Auf nassem Wege durch Fällung von Quecksilbersalzlösungen mit Schwefelwasserstoff hergestellt ist es schwarz; auf trockenem, durch Erhitzen von Quecksilber mit Schwefel und nachfolgender Sublimation erhalten ist es rot und heißt dann Zinnober.

Beide Modifikationen können ineinander übergeführt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur findet der Übergang der roten in die schwarze von selbst statt. Der umgekehrte Vorgang kann nur durch Anwendung von Wärme (Sublimation) erzielt werden. Es ist seit dem Altertume bekannt, daß Zinnober, der ungeschützt auf Wänden der Luft und dem Lichte ausgesetzt ist, schwarz wird. Das rote Schwefelquecksilber ist kristallinisch, das schwarze amorph. Das Schwarzwerden des Zinnobers ist also durch seinen Übergang in die amorphe Modifikation des Schwefelquecksilbers verursacht. Diese ist nach den neuesten Untersuchungen von K. A. Hofmann außerdem im Molekulargewicht und in der Struktur verschieden. Wie der Vorgang der Bildung von schwarzem aus dem roten Quecksilbersulfid zustande kommt, ist noch nicht genau ermittelt; sicher ist jedoch, daß das Sonnenlicht nicht die alleinige Ursache der Umwandlung ist. Schon Plinius berichtet, daß man mit Zinnober gestrichene Wände im Freien durch Wachsüberzüge vor dem Schwarzwerden schützte. Sie halten Luft und Feuchtigkeit ab, also wirken diese beim Schwarzwerden des Zinnobers mit. Sowohl natürlicher als künstlicher Zinnober zeigt diese Erscheinung in größerem oder geringerem Grade. (Vergl. künstl. Zinnober und Antimonzinnober.) Man verwendet ihn daher heutzutage im Fresko- und bei sonstigen Kalkmalereien nicht mehr. In Wasserfarbentechnik ist er naturgemäß nicht viel haltbarer als im Kalk, doch ist hier die Aufbewahrungsart der Bilder eine

günstigere. Im Öl dagegen ist der Zinnober vor dem Schwarzwerden weitgehend geschützt, wenn auch z. B. im Freien befindliche Objekte wie Firmenschilder usw., mit der Zeit nachdunkeln. In der Ölmalerei wird er seit alter Zeit verwendet.

Mit der Tatsache des Schwarzwerdens des Zinnobers wird auch heutzutage noch die Frage seiner Verträglichkeit mit Bleifarben verquickt, indem angenommen wird, der Zinnober gebe an die Bleifarben Schwefel ab und es entstehe so schwarzes Schwefelblei. Diese Annahme ist durchaus unzutreffend, wenn der Zinnober rein ist. (Näheres im 9. Kapitel: Über die Verträglichkeit mineralischer Farbstoffe in Mischung miteinander.) Der Zinnober bezw. das Schwefelquecksilber ist die beständigste Schwefelverbindung, die man kennt. Er ist in kochender Salz- und Salpetersäure unlöslich und wird durch Alkalien nicht verändert. Um ihn zu lösen, muß man Königswasser anwenden.

Der bergmännisch gewonnene Zinnober wird aus dem Minerale durch Mahlen und Schlämmen von der Gangart befreit und kam so früher als Malerfarbe in den Handel. Heutzutage ist er so gut wie vollständig durch den künstlichen Zinnober ersetzt, Es ist daher auch die unter dem Namen „Bergzinnober" gehende Sorte meist kein natürlicher Zinnober.

Nachweis, Prüfung und Fälschungen: Reiner Zinnober ist in der Hitze vollständig flüchtig. Eine auf einem Porzellanscherben erhitzte kleine Probe wird beim Erhitzen schwarz, brennt mit blauer Flamme unter Abgabe von schwefliger Säure und verschwindet zuletzt ohne Rückstand. Hinterbleibende Asche kann u. a. gelb oder rot sein und ist dann auf Blei zu prüfen. Schon Plinius und später Cennino berichteten, daß Zinnober mit Mennige und Ziegelmehl verschnitten wurde. Neuerdings kommen außerdem Zusätze von Chromrot vor. In diesem Falle hinterbleibt beim Erhitzen schwarze Asche.

Da das rasche Schwarzwerden des Zinnobers im Lichte bei gewerblichen Arbeiten sehr störend empfunden wird, suchte man frühzeitig nach Zinnoberersatzmitteln. Die bald nach Entdeckung der Teerfarbstoffe hergestellten derartigen Ersatzmittel entsprachen durchaus nicht den Erwartungen. Sie bestanden meist aus mittels Eosinlack aufgefärbter Mennige und genügten nach zwei Richtungen hin nicht; einmal weil der Teerfarbstoff rasch ausbleichte und dann weil die Mennige ebenfalls die Eigenschaft besitzt, am Lichte dunkel zu werden, Diese unter den Namen „Vermillonets" oder „Zinnoberersatz", auch „Signalrot" auch zurzeit noch vereinzelt im Handel vorkommenden weder wasser- noch ölechten Farben können mittels der in der Einleitung erwähnten Prüfungsmethoden auf Schönung rasch erkannt werden. Außerdem werden sie beim Versetzen mit verdünnter Salpetersäure dunkelbraun, wenn sie Mennige enthalten (s. diese).

Neuerdings ist man bestrebt, die in bezug auf relative Lichtechtheit hervorragenden Lacke, aus Teerfarbstoffen wie Litholrot, Lackrot und Helioechtrot als Zinnoberersatz für gewerbliche Zwecke

einzuführen. Sie besitzen den Nachteil, im Lichte nachzudunkeln, nicht, soferne sie nicht Mennige enthalten. Orangefarbige Sorten von Zinnober werden manchmal mit Englischrot tiefer gefärbt. Weiteres s. unter künstlicher Zinnober.

6. Natürliches Ultramarin.

Lasurstein, Lapis Lazuli.

Dieses blaue Mineral ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Theophrastus (ca. 300 v. Chr.) erwähnt, daß es aus der Gegend jenseits des kaspischen Meeres stammt. Es wurde daher im Mittelalter azzuro oltramarino, d. h. das Blau von jenseits des Meeres genannt zum Unterschiede vom azzuro citramarino, der Kupferlasur oder dem Bergblau. Man findet es heutzutage am Baikalsee, in Tibet, China und Chile. Es wurde frühzeitig zu Schmuckgegenständen verarbeitet. Die Malerfarbe Ultramarin wurde daraus bis zur Entdeckung des künstlichen Ultramarins auf sehr komplizierte Weise hergestellt: Der scharf geglühte, durch Abschrecken mit Wasser zerkleinerte und mürbe gemachte Lasurstein wird nach dem Absondern des tauben Gesteines auf dem Reibsteine mit dem Läufer zu sehr feinem Pulver verrieben und nach dem Trocknen mit Kolophonium, Mastix und Wachs (Cennino), oder mit Hammeltalg und etwas Kolophonium (Bouvier) zu einer beim Erkalten plastischen Masse zusammengeschmolzen, die in Schüsseln mit destilliertem Wasser, das je nach der Jahreszeit kalt oder warm zu verwenden ist, mit den Händen durchgeknetet, wodurch das feinste Ultramarin zuerst in das Wasser übergeht. Durch Wechseln der Schüsseln und Wiederholen des Ausknetens erhält man Ultramarinsorten von abnehmender Feinheit des Kornes. In der Paste bleibt das taube Gestein gemengt mit wenig Ultramarin zurück, das man früher als Streusand verwendete. Der auf diese mühsame Weise aus dem ohnehin seltenen Minerale gewonnene natürliche Ultramarin wurde noch im Mittelalter mit Gold aufgewogen. Heute kostet ein Kilo künstliches Ultramarin ca. 60 Pfg. Nach den Analysen von Klapproth, Varrentrapp und Gmelin sind die Hauptbestandteile des natürlichen Ultramarins Kieselsäure, Kalk, Natrium und Schwefel.

Eisen kommt nur als Verunreinigung vor. Andere ganz ähnlich zusammengesetzte Mineralien, wie Hauyn, Nosean und Ittnerit sind ebenfalls grünlich bis blau gefärbt, und enthalten auch Schwefelverbindungen. Man nahm früher irrtümlich an, daß die Farbe des natürlichen Ultramarins vom Schwefeleisen herrühre, eine Ansicht, die Gmelin widerlegte. Über die Ursachen der Blaufärbung sind bis in die Gegenwart verschiedene Hypothesen aufgestellt, ohne daß die Frage endgültig gelöst wäre. Beachtenswert ist die Annahme von Stein (1871), wonach die schwarze Modifikation des Schwefelaluminiums in dem trüben Medium des Tonerdenatriumsilikates die Farbe verursache. Neuerdings wird im Ultramarin freier Schwefel in der schwarzen oder blauen Modifikation als in fester Lösung mit den übrigen Bestandteilen angenommen (Rohland).

Aus der Zusammensetzung des Ultramarins geht hervor, daß er nicht wie der Zinnober usw. eine einheitliche gefärbte Substanz ist, sondern daß seine Farbe durch Färbung einer farblosen Grundmasse durch ein färbendes Prinzig (Schwefel oder Schwefelverbindungen) entstanden ist. Er gehört also zu den natürlichen Substratfarben.

Die Beständigkeit des natürlichen Ultramarins im Lichte und in reiner Luft ist sehr beträchtlich. Infolge seiner Unempfindlichkeit gegen Alkalien (gelöschten Kalk) kann es nicht nur in Öl- und Wasserfarbentechnik, sondern auch im Fresko verwendet werden. Da natürliches Ultramarin jedoch ein schwefelhaltiger Farbstoff mit den allgemeinen Eigenschaften der Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle ist, so entsteht die Frage, ob es in Öl in Mischung mit Bleifarben wie Bleiweiß usw. verträglich ist. Zahlreiche erhaltene mittelalterliche Ölbilder liefern den Beweis, daß dieses der Fall ist. Von den übrigen natürlichen Mineralfarben unterscheidet sich das natürliche wie das künstliche Ultramarin jedoch bezüglich des Verhaltens gegen Säuren; da beide wie alle obengenannten Sulfide von Säuren zersetzt werden. Unter Entfärbung bilden sich hierbei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und freier Schwefel. Diese Einwirkung findet naturgemäß am stärksten bei Freskogemälden statt und ist heutzutage stärker als früher, da besonders die Luft der Städte infolge der vorhandenen Steinkohlenfeuerungen gewisse Mengen von schwefliger Säure enthält. Man beobachtet daher jetzt häufig allmähliches Verblassen des Ultramarins auf solchen Fresken. (Vgl. die historischen Wandgemälde der Hofgartenarkaden in München.) Das Ultramarin aus Lasursein ist heutzutage fast völlig außer Gebrauch und durch das künstliche Ultramarin ersetzt. (Über die Eigenschaften dieses Farbstoffes s. 7. Kap. Ziff. 9.)

7. Graphit.

Das einzige natürliche Schwarzpigment, dessen Haltbarkeit unbeschränkt ist, bildet der Graphit. Er ist in reinem Zustande eine der drei allotropen Modifikationen des Kohlenstoffes, der bekanntlich im kristallisiertem Zustande als Diamant und Graphit, amorph als Kohle (Holzkohle, Koks, Steinkohle, Ruß) vorkommt bezw. gewonnen wird. Die Tatsache, daß man diese drei Arten ein und desselben Stoffes Kohlenstoff durch chemische Analyse nicht zu unterscheiden vermag und daher zu ihrer Charakterisierung die physikalischen Eigenschaften heranziehen muß, zeigt allein schon deutlich, daß in der Maltechnik die Chemie allein keineswegs imstande ist, alle schwebenden Fragen zu lösen. (Näheres in der Einleitung zum nächsten Abschnitt: Künstliche anorganische Pigmente.)

Graphit ist wie der Diamant im reinen Zustande kristallisierter Kohlenstoff, jedoch in der undurchsichtigen Modifikation, die außerdem noch ganz beträchtliche andere physikalische Verschiedenheiten von diesem aufweist. So ist der Diamant bekanntlich das härteste Mineral, das man kennt, Graphit ist leicht zerreiblich. Ferner ist

Diamant verbrennlich; Graphit hält die stärksten Hitzegrade aus und wird daher zur Herstellung von Schmelztiegeln (Passauer Tiegel) verwendet. Er findet sich hauptsächlich in Sibirien, am Ural, dann am Himalaya, auf Ceylon, in Nordamerika, England und Böhmen. Bekannt ist auch sein Vorkommen in Bayern bei Wunsiedel und Obernzell bei Passau. Der bergmännisch gewonnene Graphit ist nie rein und enthält 1—60% meist sandige und tonige Verunreinigungen. Er wird durch Schlämmen gereinigt, Der Hochofengraphit und der Retortengraphit der Gasfabriken sind dem natürlichen Graphit sehr ähnlich. Neuerdings wird ein ähnlicher Stoff aus Anthrazit auf elektrischem Wege hergestellt. In der Maltechnik findet Graphit fast nur in der Form der Bleistifte Verwendung. Hierzu dient wegen seiner besonderen Reinheit meist der Graphit aus Sibirien. Er wird gemahlen, geschlämmt und mit feuchtem Ton gemengt. Die Menge des letzteren bestimmt die Härte der Bleistifte.

Der Graphit ist kein Schwarzpigment im eigentlichen Sinne des Wortes, denn er wirkt mehr grau als schwarz und ist zudem im Auftrage matt glänzend. Beide Erscheinungen sind Folgen seiner kristallinischen Struktur und seiner Undurchsichtigkeit (bezw. Dichte). Er bildet kleine Schuppen mit glatter Oberfläche, die einzeln wie matte Spiegel wirken. Graphit ähnelt also in seinem optischen Verhalten den polierten Metallen, bei welchen die Reflexion des weißen Lichtes überwiegt. Er reflektiert jedoch das Licht mehr diffus und absorbiert es stärker als diese, daher die graue mattglänzende Farbe.

8. Mineralschwarz, Schieferschwarz, Ölschwarz.

Unter diesem Namen kommen im Kalkgebirge grauschwarze bis tiefschwarze, kalkige, mergelige und tonige Gesteine vor, die durch beigemengte fein verteilte Kohle gefärbt sind und im gepulverten Zustande haltbare Schwarzpigmente liefern. Sie sind nicht glühbeständig, da hierbei der Kohlenstoff verbrennt und finden in der Anstreicherei vielfach Verwendung.

Künstliche anorganische Pigmente.

Einleitung.

Wie in der Einleitung zu diesem Werke hervorgehoben wurde, dient die dort getroffene natürliche Einteilung der Pigmente in solche, die in der Natur fertig gebildet vorkommen und in künstlich hergestellte hauptsächlich dem Zwecke, auf bestehende Unterschiede in dem Verhalten der Farbstoffe beider Klassen aufmerksam zu machen. Diese Verhältnisse sind vor Besprechung der einzelnen künstlichen anorganischen Farbstoffe näher zu erörtern.

Sobald die chemische Zusammensetzung eines in der Natur vorkommenden Farbstoffes genau bekannt ist, ergibt sich die Möglichkeit, ihn künstlich darzustellen. Das Kunstprodukt ist dann zwar stets chemisch identisch mit dem Naturprodukt, kann aber physikalisch von ihm sehr verschieden sein. Es ist nur dann auch bezüglich seiner maltechnischen Anwendbarkeit identisch mit dem Naturprodukte, wenn es auch alle jene physikalischen Eigenschaften besitzt, die neben den chemischen den Wert des betr. Farbstoffes als Malerfarbe ausmachen. Das in die Augen fallendste Beispiel von chemischer Identität und physikalischer, hier optischer Verschiedenheit eines künstlichen Farbstoffes gegenüber einem Naturprodukte ist das schwarze Schwefelquecksilber, welches zwar chemisch dieselbe Substanz wie Zinnober ist, maltechnisch aber nicht an Stelle desselben verwendet werden kann. Es gelingt zumeist nur bei relativ einfach zusammengesetzten anorganischen in der Natur vorkommenden Verbindungen die absolute Identität des Kunstproduktes mit dem Naturprodukte sowohl in chemischer als physikalischer Hinsicht zu erzielen. So ist das künstlich hergestellte kristallisierte Chlornatrium sowohl chemisch als physikalisch (Dichte, Härte, Kristallform usw.) identisch mit dem reinsten natürlichen Steinsalz. Bezüglich des Zinnobers liegen die Verhältnisse schon komplizierter. Die künstlichen Zinnober sind zwar auch rotes Schwefelquecksilber; es sind jedoch nicht alle Sorten derselben identisch mit dem natürlichen in bezug auf Lichtechtheit, Farbe und Dichte. Diese Tatsache schließt indes keineswegs aus, daß manche künstliche Zinnober maltechnisch wertvoller sein können, als der natürliche oder Bergzinnober. Es gibt in der Tat Sorten von künstlichem Zinnober, die an Brillanz der Farbe, Lichtechtheit und Ausgiebigkeit den echten Bergzinnober weit übertreffen. Ungelöst ist dagegen bisher die Frage der chemischen Identität des natürlichen und künstlichen Ultramarins, da die Grundbedingungen für ihre Lösung, die einwandfreie Erkennung der chemischen Konstitution des natürlichen Ultramarins noch aussteht. Es ist daher verfehlt, die Behauptung aufzustellen, der künstliche Ultramarin sei in physikalischer Hinsicht, also maltechnisch absolut

identisch mit dem natürlichen. (Vergl. unter: Künstliches Ultramarin 7. Kap. Ziff. 9.)

Es wurde schon im Kapitel Lasurfarben darauf hingewiesen, daß ein und dieselbe anorganische Verbindung je nach den Bedingungen ihrer Entstehung bezw. Darstellung in physikalisch und daher auch optisch sehr verschiedenen Zuständen auftreten kann. Daher ist es erklärlich, daß ein künstlich hergestellter mineralischer Farbstoff auch bei vollkommener chemischer Identität mit seinem natürlichen Vorbilde nicht unter allen Umständen auch physikalisch mit ihm identisch ausfallen muß. So können beträchtliche Unterschiede im Ton, der Deck- oder Lasurfähigkeit usw. auftreten.

Angesichts solcher Tatsachen ist es für Fabrikanten wichtig, das bekannte alte Vorurteil der Maler vor künstlich hergestellten Farben im richtigen Lichte zu betrachten und zu erwägen, daß ein Teil der vielfachen Äußerungen derselben über Minderwertigkeit der künstlichen Farben gegenüber den natürlichen auf richtig gemachten Beobachtungen über bestehende physikalische und nicht chemische Unterschiede beruhen kann. Künftige eingehendere Würdigung dieser Verhältnisse wird sowohl Produzenten als Konsumenten von Nutzen sein. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß Kunstprodukte infolge der Abwesenheit fremder Beimengungen die Naturprodukte an Qualität übertreffen können, wie dies u. a. später beim Krapplack und Indigo näher ausgeführt werden wird. Außerdem ist darauf aufmerksam zu machen, daß in der Malerwelt manchmal die Eigenschaften einiger bei Farbstoffen vorkommenden Verunreinigungen irrtümlich als Zeichen der Echtheit, Reinheit und Güte dieser selbst angesehen werden. (Vgl. Indischgelb 11. Kap., Ziff. 1.)

Eine Reihe künstlich hergestellter anorganischer Farbstoffe, der sogen. künstlichen Mineralfarben, welche kein in der Natur vorkommendes Analogon haben, wie Bleiweiß, Chromgelb usw., zeigen gewisse Mängel, wie sie bei natürlichen Erdfarben nicht auftreten, und machen daher eine Einteilung derselben nach dem Grade der Brauchbarkeit notwendig, derart, daß hier zwischen künstlichen anorganischen Normal- und Nichtnormalfarben unterschieden wird. Es kommen zunächst die ersteren zur Besprechung.

7. Kapitel.

Künstliche anorganische Normalfarben.

1. Gebrannter Kalk.

Glüht man kohlensauren Kalk (Kalkstein) stark, so verliert er die Kohlensäure und geht in Kalziumoxyd (gebrannten Kalk) über:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Kohlensaurer Kalk = Kalziumoxyd + Kohlensäure.

Man nennt diese Operation das Brennen des Kalkes. Der gebrannte Kalk dient mit Wasser angemacht (gelöscht) in der Tüncherei

und Freskomalerei sowohl als Pigment, als auch als Bindemittel. Diese eigenartige, bei Pigmenten sonst nicht zu erwartende Doppelfunktion des gelöschten Kalkes ist eine Ursache seiner chemischen Eigenschaften, über welche man durch Betrachtung der Erscheinungen beim Löschen des Kalkes Aufschluß erhält. Es bilden sich hierbei mächtige Dampfwolken, ein Beweis dafür, daß beim Zusammenbringen des gelöschten Kalkes mit Wasser Wärme entsteht. Sie ist so beträchtlich, daß zwischen die Spalten des zerklüfteten Kalkes eingestreutes Schießpulver sich entzündet. Dieses hat eine Entzündungstemperatur von ca. 300°. Das Auftreten von Wärme beim Zusammenbringen der Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur deutet stets den Eintritt einer chemischen Reaktion an. Der Vorgang beim Löschen des Kalkes hat Ähnlichkeit mit der Reaktion der Metalle Kalium und Natrium mit Wasser. Wie erwähnt bilden sich dort Laugen, d. h. ätzende, den roten Lackmusfarbstoff bläuende, in Wasser lösliche Verbindungen. Bringt man zu dem abgelöschten Kalk Wasser, bis ein Brei entstanden ist und prüft denselben mit rotem Lackmuspapier, so wird es blau. Es ist also hier eine chemische Verbindung entstanden, die die Eigenschaften von Laugen hat. Der bei ihrer Entstehung stattfindende chemische Vorgang besteht darin, daß die Bestandteile des Wassers sich mit dem Metalloxyde verbinden unter Bildung eines Metalloxydhydrates, dessen Lösung in Wasser man Lauge nennt, z. B.:

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natronlauge}}{(NaOH)_2}$$

oder:

$$\underset{\substack{\text{Kalziumoxyd}\\\text{(gebrannter Kalk)}}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Kalziumoxydhydrat}\\\text{(gelöschter Kalk,}\\\text{Kalkmilch, Kalkwasser).}}}{Ca(OH)_2}$$

Der gelöschte Kalk ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Daher ist der Kalkbrei ein Gemisch von ungelöstem und gelöstem Kalkhydrat; letzteres nennt man Kalkwasser. Es dient wie bekannt zum Nachweise von Kohlensäure. Gelöschter Kalk ist wegen seiner ätzenden Eigenschaften bekannt; er verursacht Zerstörung der Haut (Brandwunden) wie starke Laugen.

Es ist daher zu erwarten, daß er sich auch mit manchen Pigmenten nicht verträgt und zwar mit solchen, welche im Gegensatze dazu sauren Charakter besitzen, bezw. Salze schwacher Säuren sind, wie z. B. Chromgelb, Pariserblau usw. Diese nennt man kalkunechte Farben. (Näheres hierüber und über die Wirkung des gelöschten Kalkes als Bindemittel im 15. Kapitel: Mineralische Bindemittel.)

Über die Bereitung von gelöschtem Kalk, seine normalen Eigenschaften und die Analyse ist folgendes zu sagen: Nur reiner d. h. von dolomitischen und tonigen Beimengungen freier Kalk löscht sich zu einem fetten Kalkbrei. In Salzsäure löst sich solcher gelöschter

Kalk vollständig auf. Fällt man aus der Lösung nach dem Übersättigen mit Salmiakgeist und Erwärmen mit überschüssigem oxalsaurem Ammon den Kalk vollständig aus, so soll das Filtrat mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron keinen weißen kristallinischen Niederschlag geben; andernfalls ist dem Kalkstein Magnesiumkarbonat beigemischt, d. h. er ist dolomitisch. Das Mineral Dolomit besteht zu $^{2}/_{3}$ aus kohlensaurem Kalk und $^{1}/_{3}$ kohlensaurer Magnesia. Brennt man dieses und löscht dann, so verändert sich die gebrannte Magnesia nicht. Sie ist also als Bindemittel wertlos. Enthält ein Kalk viel von letzterer, so nennt man ihn mager. Größere Mengen von tonigen Verunreinigungen in einem Kalk werden durch einen Rückstand beim Lösen in Salzsäure erkannt. Ein solcher Kalk heißt mergelig. Beim Brennen verbindet sich ein großer Teil des gebrannten Kalkes mit dem Tone zu unlöslichen nicht löschbaren Silikaten. Ein solcher Kalk heißt todgebrannt.

Der gelöschte Kalk wird vor dem Gebrauche längere Zeit eingesumpft, d. h. in flachen hölzernen Gefäßen oder Gruben mit durchlässigem Boden gebracht und dort der Ruhe überlassen. Hierbei findet eine Schichtung und Trennung der Bestandteile nach dem spez. Gewichte statt. Die sandigen, tonigen und sonstigen ungelöschten Teile setzen sich rascher zu Boden als der fein verteilte Kalkbrei und fremde in Wasser lösliche Verunreinigungen wie Sulfate usw. filtrieren in den Untergrund.

Der Kalk dient als Farbstoff und Substrat oder Verdünnungsmittel für Farben in der Tüncherei (Kalktünche), Wandmalerei (Leimmalerei) und im Fresko. Für letztere Verwendung muß er besonders lange eingesumpft bleiben, um ganz frei von fremden in Wasser unlöslichen und auswitternden löslichen Bestandteilen zu sein.

2. Bleiweiß[1]).

Synonyma: Silberweiß, Schneeweiß, Kremnitzerweiß, Cerussa.

Spezialnamen: Kremserweiß, Schieferweiß; franz.: Blanc de Plombe, Ceruse; engl.: White Lead, Flake white.

Fabrikation: Diese seit den ältesten Zeiten verwendete Farbe ist nicht identisch mit dem in der Natur vorkommenden Weißbleierz oder Cerussit, dem kristallisierten neutralen kohlensauren Blei ($PbCO_3$), sondern ist ein Kunstprodukt und besteht aus basisch kohlensaurem Blei. Das Bleiweiß wurde schon im Altertum hergestellt und zwar im wesentlichen in derselben Weise wie heutzutage. Dioskurides, Plinius und Vitruv berichten über eine weiße Farbe Psmythion oder Cerussa, welche durch Einwirkung von Essigdämpfen auf Blei hergestellt und wahrscheinlich auch als Schminke sowie in Essig gelöst als Augenwasser Verwendung fand. Galenus beschreibt

[1]) In der Technik wird das Bleiweiß häufig „Bleioxyd“ oder kurz „Oxyd“ genannt. Daß diese Bezeichnung wissenschaftlich unrichtig und auch irreführend ist, geht aus obigem hervor.

ca. 100 Jahre n. Chr. ein Verfahren zur Herstellung dieser Farbe. Basilius Valentinus machte bereits auf Verfälschungen des Handelsbleiweiß seiner Zeit aufmerksam. Das Bleiweiß wird gegenwärtig hauptsächlich nach drei Verfahren hergestellt, wovon die beiden ersten sich im Prinzipe gleichen. Die erste beglaubigte fabrikatorische Methode ist die aus dem Altertum entnommene holländische, welche im Anfange des 17. Jahrh. in Aufnahme kam. Dieser im Wesen ähnlich ist das deutsche oder österreichische bezw. Kasten- oder Kammerverfahren seit 1759 in Klagenfurt eingeführt. Das dritte von beiden verschiedene ist das Thénard- oder französische, oder Fällungsverfahren.

Nach dem alten holländischen Verfahren werden spiralförmig gewellte Bleibleche in irdene glasierte Töpfe gebracht, die zu $^1/_3$ mit Holzessig gefüllt sind. Diese werden in Kammern reihenweise aufgestellt und mit Pferdedünger oder besser ausgelaugter Lohe umgeben. Die durch die eintretende Gärung dieser Stoffe erzeugte Wärme bringt den Essig zum Verdampfen. Dieser greift zusammen mit dem Luftsauerstoff, den Wasserdämpfen und der von der Gärung herrührenden Kohlensäure das Blei unter allmählicher Bildung von Bleiweiß an. Dieses entsteht wahrscheinlich in den folgenden Phasen: Das Metall wird zunächst durch den Wasserdampf und den Sauerstoff der Luft in Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ verwandelt. Dieses geht durch Einwirkung der Essigdämpfe in neutrales essigsaures Bleioxyd $Pb(C_2H_3O_2)_2$ auch Bleizucker genannt über.

Kommt dieses Salz mit frisch gebildetem Bleioxyd zusammen, so entsteht basisch essigsaures Blei oder Bleiessig:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,Pb(OH)_2,$$

welcher dann durch Einwirkung der Kohlensäure in Bleiweiß:

$$2\,(PbCO_3) \cdot Pb(OH)_2$$

und neutrales essigsaures Blei übergeht, welch letzteres wieder in den Prozeß der Bleiweißbildung eintritt.

Das so gebildete Bleiweiß überzieht das noch unveränderte Blei mit einer festen Kruste, die abgeklopft durch Waschen mit Wasser und Schlämmen von anhaftendem Bleizucker und unverändertem metallischen Blei befreit und dann getrocknet wird.

Das jetzige deutsche Verfahren der Bleiweißdarstellung, welches zuerst in Klagenfurt und Wolfsberg in Kärnten ausgeübt wurde, unterscheidet sich zunächst in bezug auf die Apparatur vom holländischen. Die Bleiplatten werden in großen, gemauerten mehrere Stockwerke hohen luftdicht verschließbaren Kammern etagenförmig an Holzstäben aufgehängt und ca. 8—9 Wochen lang der Einwirkung von Luft, Wasserdampf, Essigdampf und Kohlensäure bei ca. 40—50° ausgesetzt. Die Verarbeitung des so erhaltenen rohen Bleiweiß und der Rückstände ist analog wie beim holländischen Verfahren.

In England geht man nicht vom metallischen Blei, sondern von Bleiglätte aus. Das französische oder Thénard-, auch Fällungsverfahren besteht darin, daß man Bleiglätte in Essig zu Bleiessig

oder basischem Bleiazetat löst und in die Lösung Kohlensäuregas leitet. Es fällt dann das Bleiweiß als Niederschlag aus. Das französische Bleiweiß soll weniger dicht sein als das holländische und deutsche, da es teilweise kristallinisch ist.

In neuerer Zeit wurde eine neue Methode zur Darstellung von Bleiweiß bekannt, die von der Mc Dougall White Lead Company in Buffalo ausgeführt wird. Es soll hierbei die Umwandlung des metallischen Bleies in Bleiweiß rascher erfolgen als bei den bisherigen Verfahren. Man bringt sehr fein verteiltes Blei in rotierende hölzerne Trommeln mit 40% Essigsäure zusammen und leitet Luft, Kohlensäure und Wasserdampf ein. Innerhalb einer Woche ist die Umwandlung des Bleies in Bleiweiß beendet. Die Wasserzufuhr ist während des Prozesses sorgfältig zu regeln, da hiervon die Güte des Fabrikates abhängt. Über die Qualität dieses Bleiweißes stehen Berichte aus.

Neuerdings wird Bleiweiß in England nach dem Verfahren von G. Bischof hergestellt, welches in bezug auf Raschheit der Ausführung und Reinheit des Fabrikates die bisherigen übertreffen soll. Das Prinzip desselben besteht darin, daß Bleioxydhydrat mit Kohlensäure behandelt wird. Da außerdem die Erfahrung gemacht wurde, daß höhere Oxyde des Bleies, welche in dem Bleioxyd als Ausgangsmaterial stets als Beimengungen vorhanden sind, das Bleiweiß dadurch gelb bis graugelb färben, daß sie beim Prozesse nicht vollständig verwandelt werden, so wird das Bleioxyd vor der Überführung in Bleioxydhydrat zu Suboxyd reduziert, was mittelst Wassergas geschieht. Dieses wird mit kaltem Wasser in eine Paste von Bleihydroxyd verwandelt, in welche unter Umrühren Kohlensäure geleitet wird, bis das Produkt den normalen Gehalt an Karbonat zeigt. Während dieser Operation wird eine geringe Menge Essigsäure zugegeben, welche katalytisch wirken soll. (Chem. Ztg. 1907 Nr. 77, 78).

Zusammensetzung: Die chemische Zusammensetzung des normalen Bleiweißes wurde 1744 von Bergmann erkannt.

Es enthält:	86,32%	Bleioxyd.
	11,36%	Kohlensäure.
	2,32%	Wasser.
	100,00%.	

Das Wasser ist im Bleiweiß nicht als Feuchtigkeit (hygroskopisches Wasser), sondern an Bleioxyd gebunden als Bleioxydhydrat (ca. 30% vorhanden und bildet zusammen mit dem zweiten Bestandteil, dem kohlensauren Blei (za. 70%) die chemische Verbindung basisch-kohlensaures Blei oder Bleiweiß. (Vergl. Bildungsgleichung.)

Das konstante Verhältnis von Bleihydrat zu Bleikarbonat im Bleiweiß bedingt die Güte dieser Farbe, die in ihrer enormen Deckfähigkeit zutage tritt. Wird durch fehlerhafte Fabrikation dieses Verhältnis verändert, so daß das Karbonat vorherrscht, so leidet die Güte, d. h. die Deckfähigkeit. Die Ursache davon ist, daß das Bleikarbonat kristallinisch, also relativ durchsichtig und daher weniger deckend ist als das amorphe Bleihydrat. Andererseits macht ein

höherer Gehalt an Hydroxyd das Fabrikat empfindlicher gegen die Öle, da leichter die sogen. Bleiverseifung eintritt, wodurch die Bleiweißölfarbe im Laufe der Zeit halbdurchsichtig wird.

Das Bleiweiß zeigt von allen weißen Farben die größte Deckfähigkeit und konnte bisher durch kein Surrogat vollständig ersetzt werden. Es hat das spez. Gewicht 6,47. Außerdem ist es der beste Trockner in Öl und braucht zum Anreiben am wenigsten Öl. Im Handel kommt es als Pulver, feuchte Paste, in Barren und Hütchen vor. Letztere enthalten, um sie zum Versand härter zu machen, nicht selten Bleizucker. Diese Zutat ist nicht unbedenklich bei Verwendung der Farbe im Öl. Sie verursacht starkes Gilben schon bei ca. 2 % und zu rasches Trocknen der gestrichenen Farbe, Hartwerden in den Gefäßen und kann außerdem, wenn in größerer Menge vorhanden, durch Auswachsen, sowie ganz besonders als Feuchtigkeit abgebende Substanz zur frühzeitigen Verwitterung der Bildoberfläche Anlaß geben. (Vergl. über Bleizuckerhaltige Malbutter.)

Als Ölfarbe verliert auch normales Bleiweiß im Laufe der Zeit einen Teil seiner Deckfähigkeit und wird hornartig halbdurchsichtig. Diese Erscheinung ist eine Folge der bis zu einem gewissen Betrage eintretenden Reaktion zwischen Farbstoff und Bindemittel, wobei teilweise Zerlegung (Verseifung) des fetten Öles stattfindet unter Bildung von Bleisalzen der Fettsäuren des Öles (Bleiverseifung), welche halbdurchsichtig sind.

Erkennung und Analyse: Reines Bleiweiß ist in reinem Wasser unlöslich. Gibt der Auszug mit kochendem Wasser nach dem Filtrieren einen schwarzen Niederschlag, oder eine braune Färbung mit Schwefelammonium, so enthält die Farbe Bleizucker. Beim Erhitzen auf einem Blech wird das Bleiweiß ockergelb und behält diese Farbe auch beim Erkalten bei, indem es sich unter Verlust von Kohlensäure und Wasser in Bleioxyd (Massikot) verwandelt. Bleizuckerhaltiges Bleiweiß färbt sich beim Erhitzen grauschwarz und riecht brenzlich. Zum Unterschiede vom Bleiweiß färbt sich das Zinkweiß bei starkem Erhitzen zitronengelb; doch kehrt beim Erkalten die weiße Farbe wieder zurück. Hier ist die Farbenwandlung also nur eine physikalische, keine chemische Erscheinung. Bleiweiß löst sich im Gegensatze zum Zinkweiß unter Brausen (Entwickelung von Kohlensäure) in verdünnter Salpetersäure ev. nach Zusatz von Wasser vollkommen klar auf. Ein ungelöst bleibender Rückstand würde auf Anwesenheit von Spat hindeuten. Die salpetersaure Lösung des Bleiweiß gibt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weißen spezifisch schweren Niederschlag von schwefelsaurem Blei (Mineralweiß, Mühlhauser Weiß), der sich zum Unterschiede von Schwerspat in weinsaurem Ammon klar löst und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelleber schwarz wird, während Spat sich hierdurch nicht färbt. Bleiweiß wird außerdem manchmal mit Gips verschnitten. Man erkennt diesen Zusatz durch Kochen einer Probe Bleiweiß mit Wasser, Filtrieren und Prüfung auf Kalk (s. dort). Hierbei ist es notwendig, sich zu überzeugen, ob nicht Blei (von zugesetztem Bleizucker herrührend) in Lösung ging, indem man zu einer Probe des

Filtrates Schwefelnatriumlösung setzt. Wird sie schwarz oder braun gefärbt, so filtriert man das gebildete Schwefelblei und prüft im Filtrate auf Kalk. Wenn außer Gips noch Kreide vorhanden ist, so versetzt man nach Linke nach völliger Entfernung des Gipses durch Auskochen mit Wasser das Bleiweiß mit sehr verdünnter Schwefelsäure; dieses geht dann in unlösliches schwefelsaures Blei über; der aus der Kreide entstandene Gips bleibt in Lösung. Durch Filtrieren, Neutralisieren mit Ammoniak und Zusatz von kohlensaurem Ammon wird sodann das ev. als Kreide vorhandene Kalzium nachgewiesen.

Bleiweiß wird fast nur in Öl angerieben verwendet. In der Freskomalerei kommt es nicht in Betracht, da es vom Kalke langsam in gelbes Bleioxyd verwandelt wird.

Verhalten gegen Schwefelwasserstoff: Die meisten Verbindungen der Schwermetalle geben mit Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien usw. stark gefärbte Schwefelverbindungen (Sulfide), nur eines derselben ist weiß, wie folgende Tabelle zeigt:

Metallsalz von:	Farbe der Schwefelverbindung:	Maltechnischer Name:
Antimon	rot	Antimonzinnober
Blei	schwarz	
Kadmium	gelb	Kadmiumgelb
Kupfer	schwarz	
Quecksilber	schwarz	
	rot	Zinnober
Wismut	schwarz	
Zink	weiß	Bestandteile des Lithopon
Zinn	gelb	Musivgold.

Da das Schwefelblei schwarz gefärbt ist, so werden alle als Malerfarben verwendeten Bleiverbindungen, wie Bleiweiß, Neapelgelb, Chromgelb, Chromrot, Mennige und Bleiglätte durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien dunkel bis schwarz gefärbt. Das Bleiweiß ist besonders empfindlich gegen ersteres Gas. Daher werden alle Bleiweißanstriche in Wohnungen, Laboratorien usw. rasch gelbbraun. Man verwendet daher für diese Zwecke fast nur mehr Zinkweiß, oder Lithopon bezw. Gemische von Bleiweiß mit diesen gegen Schwefelwasserstoff unempfindlichen Farben. Da in der Kunstmalerei das Bleiweiß seit alten Zeiten verwendet wird und zurzeit kaum Aussicht besteht, daß es durch Zinkweiß vollkommen ersetzt werden wird, hat man sich über den Grad der Schädlichkeit der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und anderer Schwefelverbindungen auf Bleiweiß in Ölgemälden Klarheit zu verschaffen. Zur Orientierung dienen zunächst folgende Tatsachen: 1. In Wohnungen, in der Nähe von Aborten usw. treten nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch andere Schwefelverbindungen wie Schwefelammon auf. Während Schwefelwasserstoff bei kürzerer Dauer der Einwirkung Ölbleiweiß nur rotbraun färbt, schwärzen es Dämpfe von Schwefelammon tatsächlich. Letztere Verbindung wirkt also schädlicher als erstere. 2. Die durch diese Dämpfe hervorgebrachten Verfärbungen verschwinden nach einigen Tagen

von selbst wieder, wenn die Ursache entfernt ist. Der hierbei stattfindende Vorgang besteht in Oxydation der braunen oder schwarzen Bleiverbindung durch den Sauerstoff der Luft zu weißem schwefelsauren Blei, das auch als Mühlhauser Weiß oder ungiftiges Bleiweiß Anwendung in der Siegellackfabrikation findet. 3. Künstlich kann man derartig nachgedunkelte Stellen durch öfteres Übergehen mit einem mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung (H_2O_2) getränkten Wattebausch und nachheriges sorgfältiges Abtrocknen in unschädlicher Weise wieder aufhellen. Der Vorgang besteht analog dem oben erwähnten natürlichen in Oxydation des Schwefelbleies zu weißem schwefelsaurem Blei, 4. Die Verfärbung tritt nur bei ungefirnißten neuen Bildern stark auf. Der Firnisüberzug schützt das Bleiweiß fast absolut gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff usw. Hieraus folgt, daß der schädliche Einfluß dieses Gases auf Ölgemälde bei zweckentsprechender Behandlung derselben gering zu nennen ist. Die Giftigkeit des Bleiweißes kommt bei seiner Verwendung als fertige Ölfarbe wohl kaum in Frage, da nur der in die Verdauungsorgane gelangende Staub des trockenen Pulvers giftig wirkt.

Kremserweiß nennt man ein sehr hartes reines Bleiweiß, das in viereckigen tönernen Formen getrocknet wird und deren Form angenommen hat. Es hat glasigen glatten Bruch und stammt aus Klagenfurt, woselbst das reinste Bleiweiß fabriziert wird. (Gentele.)

Schieferweiß nennt man eine früher häufig begehrte Sorte von Bleiweiß, welches nach dem holländischen Verfahren erhalten und von den Bleiplatten abgeklopft in schieferähnlichen Blättchen erhalten wird. Man erkennt also seine Echtheit an der Form (Gentele).

Beisorten: Infolge des relativ hohen Preises des Bleiweißes, seiner Ausgiebigkeit und auch der Nachfrage nach billiger Ware kommen neben dem technisch reinen Bleiweiß auch bestimmte Beisorten oder Verschnittsorten, welche durch Zusatz von Schwerspat hergestellt werden in den Handel. Diese sind unter den Namen Venetianerweiß, Hamburger Weiß, Holländer Weiß bekannt. Eine Reihe vom Bleiweißfabrikanten bezeichnen die Beisorten zum Unterschiede von „Bleiweiß rein“ mit Nummern, so daß „Bleiweiß I, II, III“ verschnittene Waren bedeuten.

Die Giftigkeit des Bleiweißes wurde im Jahre 1780 von Guyton de Merveau zuerst erkannt. Es gilt als die giftigste aller Bleifarben und ist infolge seines Massenverbrauches auch die gefährlichste. Ihm nahe stehen Bleiglätte und Mennige. Weniger giftig sind Neapelgelb, Chromgelb und die Chromgrüne. Die Giftigkeit des Bleiweißes tritt hauptsächlich bei der Fabrikation zutage, da vorzugsweise das trockene Pulver durch Verstäuben in die Verdauungsorgane gelangt und dort die sogen. Bleikolik verursacht. Dank der äußerst strengen in bezug auf die zur Verhütung von Erkrankungen erlassenen behördlichen Vorschriften hat in neuester Zeit die Fabrikation des Bleiweißes wesentlich an Gesundheitsschädlichkeit verloren. Dieses Ziel wird heutzutage in Deutschland auf zweierlei Weise erreicht; Zunächst indem in den Fabriken des Verbandes deutscher Bleiweißfabrikanten strenge Maßregeln in bezug auf Reinlichkeit und zweck-

entsprechendes Verhalten seitens der Arbeiter angeordnet und in Übung sind. Ausserdem dadurch, daß man vermeidet, das rohe Bleiweiß in staubtrockenem Zustande zur weiteren Verarbeitung zu bringen, indem man gegen Ende des Kammerprozesses nochmals Wasserdampf in die Kammern bringt, so daß das Bleiweiß nur im feuchten Zustande gezogen wird, dann sofort zum Schlämmen gelangt und endlich dadurch, daß heutzutage schon in den Bleiweißfabriken $^5/_6$ des gesamten produzierten Bleiweißes auf Ölfarbe verarbeitet werden, ohne daß vorher trockenes Pulver hergestellt wird. Das Bleiweiß gelangt nach dem Schlämm- und Bleichprozesse aus den Filterpressen in feuchtem Zustande in die Mischkessel, in welchen es unter Rühren mit Öl gemengt wird. Das Wasser wird hier teils auf mechanischem Wege, teils durch Verdampfung bis auf wenige Zehntelprozent entfernt und das so erhaltene Ölbleiweiß zum Versand in Fässer abgefüllt.

Es ist ersichtlich, daß durch diese Art der neueren Bleiweißfabrikation die Gefahr der Erkrankung des Personales auf ein Mindestmaß beschränkt ist. Gleichwohl ist in Frankreich seit dem Jahre 1903 die Anwendung von Bleiweiß bei Staatsbauaufträgen verboten, was wohl u. a. eine Folge des Umstandes ist, daß dort das Zinkweiß zuerst als Ersatz für Bleiweiß in Vorschlag kam.

Bleiweißersatzmittel: Die Frage der Ersetzbarkeit des Bleiweiß ist eine Folge seiner Giftigkeit und seiner Empfindlichkeit gegen Schwefelverbindungen. Sie wäre längst gelöst, wenn die vorgeschlagenen Ersatzmittel solche im praktischen Sinne wären. Es stehen trotz der Nichtgiftigkeit und Unempfindlichkeit der zurzeit bekannten Ersatzfarbstoffe gegen Schwefelwasserstoff der Abschaffung des Bleiweiß noch schwerwiegende Gründe entgegen: Das Bleiweiß übertrifft diese soweit bis jetzt bekannt sowohl an Deckfähigkeit als auch bezüglich der Wetterfestigkeit seiner Anstriche als Ölfarbe. Es läßt sich daher die Frage seiner Ersetzbarkeit zurzeit noch nicht im positiven Sinne beantworten. Sie wurde in den letzten Jahren in fast allen europäischen Ländern praktisch zu lösen versucht. Jene der Deckfähigkeit des Bleiweiß ist schon im 2. Kap. Ziff. 6 (Deckfarben) berührt. Diesbezüglich äußerte sich der bekannte holländische Chemiker Mulder zu Ende der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts folgendermaßen: 1. Keine weiße Substanz besitzt mehr deckendes Vermögen als das Bleiweiß; das holländische ist das beste; das französische steht ihm nach, weil es kristallinisch ist. 2. Dem Bleiweiß kann eine ansehnliche Menge Schwerspat zugesetzt werden, ohne daß das deckende Vermögen (wesentlich) vermindert wird. 3. Zinkweiß besitzt ein geringeres deckendes Vermögen als Bleiweiß, im Verhältnis 3 : 5. Streicht man dreimal mit Bleiweiß an, so ist dies ebensogut als wenn man fünfmal mit Zinkweiß gestrichen hätte!

Als Ersatzmittel wurden früher das schon erwähnte Mühlhauserweiß wegen seiner geringeren Giftigkeit und verminderten Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. Ferner das Pattinson'sche Bleiweiß, ein basisches Chlorblei $PbCl_2 . Pb . (OH)_2$. Beide decken schlecht. Letzteres erkennt man daran, daß beim Lösen in

verdünnter Salpetersäure kein Brausen eintritt und Silbernitrat aus der Lösung einen weißen am Lichte violett werdenden Niederschlag von Chlorsilber fällt. Hierher gehört auch das Freemanns ungiftige Bleiweiß, ein Gemisch von Bleisulfat, Zinkweiß, Barytweiß und kohlensaurer Magnesia, ferner das Antimonweiß aus Antimonsäure bestehend. Alle diese Ersatzmittel konnten den Markt nicht behaupten.

Die neueren Ersatzmittel für Bleiweiß sind Zinkweiß und Lithopone. Daneben findet sich eine große Anzahl von Kompositionen, deren Basis zumeist letzterer künstliche Farbstoff in Mischung mit Bleiweiß oder Zinkweiß bezw. Kreide, Schwerspat, Gips, Kieselsäure, usw. ist. Diese Surrogate befinden sich unter verschiedenen Phantasienamen wie Bleiweißersatz Ölweiß, Diamantweiß, Albanol, Condor, Leukarion, Blenda, Fixopone, Lichtweiß, Deckweiß, Edelweiß, Antibleiweiß, Schneeweiß usw. im Handel vor. Näheres hierüber findet sich in dem Abschnitte: Surrogate für Körperfarben des Werkes von L. E. Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Seit einigen Jahren wird von J. Kollinger-München unter dem Namen Fassadon eine Steinweißölfarbe in den Handel gebracht, deren Pigment ein dolomithaltiger gebrannter Kalk ist. Diese Farbe deckt überraschend gut.

3. Zinkweiß.

Synonyma: Schneeweiß; Chinesisch-Weiß; franz.: Blanc de Zink; engl.: Zink white.

Die Empfindlichkeit des Bleiweiß gegen Schwefelwasserstoff sowie seine Giftigkeit legten wie erwähnt den Wunsch nahe, ein gegen dieses Gas unempfindliches und ungiftiges Weißpigment von gleicher Deck- und Trockenfähigkeit zu finden. Unter den als Ausgangsmaterialien hier in Betracht kommenden Schwermetallen gibt es außer dem Germanium nur eines, das eine weiße Schwefelverbindung bildet, also im Schwefelwasserstoff die Farbe nicht verändert, nämlich das Zink. Wie in der Einleitung erwähnt bildet sich beim Verbrennen dieses Metalles eine sehr rein weiße wollige, äußerst fein verteilte Masse des Zinkoxyds. Es ist in der Malerei unter dem Namen Zinkweiß bekannt und ungiftig. Zinkweiß wurde schon im Mittelalter als Lana philosophica oder Nihilum album medizinisch verwendet. Seine Einführung in die Maltechnik wurde 1780 von Courtois in Dijon vorgeschlagen, der 1786 die Fabrikation im großen begann. Im Jahre 1854 brachte die Firma Winsor & Newton in London ein besonders dichtes Zinkweiß unter dem Namen Chinesisch-Weiß in den Handel. Nachdem der Maler Leclaire 1840 die maltechnischen Eigenschaften dieser Farbe genauer geprüft hatte und Verbesserungen in der Fabrikation eingeführt waren, entstanden Fabriken in Frankreich, Belgien und Deutschland. Die anfangs zur Verwendung vorgeschlagenen Sorten von Zinkweiß, das wasserhaltige (Zinkoxydhydrat) und das Zinkkarbonat konnten sich nicht einführen, da beide basierend sind.

Fabrikation: Das jetzt verwendete Zinkweiß (Zinkoxyd) ist ein Nebenprodukt der Zinkhütten und wird entweder aus dem Me-

talle selbst oder aus den gerösteten Erzen (hauptsächlich Zinkit = Zinkoxyd und Zinkblende = Schwefelzink) dargestellt. Nach ersterer Methode wird das Zink in Retorten bei heller Rotglut zum Verdampfen gebracht und in sich an diese anschließenden Kammern mittelst eines heißen Luftstromes zu Zinkoxyd verbrannt, das sich dann in sehr fein verteilter Form absetzt. Die Güte des Zinkweiß hängt von der Reinheit des verwendeten Zinks ab. Die aus den Erzen gewonnene Farbe ist weniger weiß als die aus dem Metalle erhaltene. Als Verunreinigungen können Kadmiumoxyd, das braun ist, ferner Antimonoxyd und Arsenik vorkommen. In den Kammern setzen sich Produkte von verschiedener Reinheit ab. Die Zinkstaub enthaltenden sind grau gefärbt und kommen als Zinkgrau in der Anstreicherei in Verwendung. Das auf nassem Wege durch Fällung von Zinksalzen mit Kalkwasser usw. hergestellte Zinkweiß deckt weniger als das auf trockenem Wege erhaltene.

Eigenschaften: Das Zinkweiß ist ein sehr zartes, lockeres Pulver vom spezifischen Gewicht 5,6 und erreicht das Bleiweiß an Deckkraft nicht (vergl. Kapitel Deckfarben). Beim Lagern an der Luft nimmt es Kohlensäure und Wasser auf und geht in basisches Karbonat über, das kristallinisch ist, sich nicht gut verreiben läßt und schlecht deckt. Zinkweiß soll daher nicht in offenen Gefäßen und lange lagern. Durch Ausglühen kann die derartig veränderte Farbe wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Als Ölfarbe ist das Zinkweiß von schleimiger Konsistenz und streicht sich weniger gut als Bleiweiß. Anstriche im Freien sind weniger haltbar als solche von letzterem. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich die erwähnte Aufnahme von Kohlensäure und Wasser aus der Luft. Es erfordert 14—22 % Öl, erteilt diesem keine größere Trockenfähigkeit wie Bleiweiß, sondern gehört zu den schlechten Trocknern. Mit viel Leinöl angerieben gibt es fast ebenso stark wie Bleiweiß nach; doch geht das Gilben ähnlich wie beim Bleiweiß im Lichte nach einiger Zeit zurück. Das Zinkweiß wirkt manchmal auf das Öl in der Art ein, daß starke Erwärmung, ja Verkohlung eintritt (Buchner). Die Ursache hiervon ist der Eintritt von Verseifung des Öles. Als Ölanstrich besitzt das Zinkweiß die unangenehme Eigenschaft des Reißens in hohem Grade, jedenfalls stärker als Bleiweiß. Diese Eigenschaft und der etwas speckige Auftrag, sowie die geringere Deckwirkung sind ein Hindernis seiner allgemeinen Anwendung in der Ölmalerei. Es läßt sich jedoch mit allen haltbaren Farben ohne Gefahr mischen und ist in allen Maltechniken anwendbar.

Erkennung: Das Zinkweiß löst sich in Salz- und Salpetersäure ohne Brausen zu einer farblosen Flüssigkeit. Ein bleibender weißer Rückstand würde Spat anzeigen. Die Lösung muß nach dem Neutralisieren mit Salmiakgeist und Zusatz von Schwefelammon einen fast rein weißen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelzink geben. Ist er dunkelgrau oder schwarz, so ist Bleiweiß beigemischt. Bekanntlich kommen solche Gemische unter verschiedenen Namen vielfach im Handel vor.

Über die Haltbarkeit von Bleiweiß und Zinkweiß als Ölanstriche im Freien.

Diese Frage hängt zunächst mit jener des Verhaltens dieser Farbstoffe zum Ölbindemittel zusammen. Beide gehören zu jenen künstlichen mineralischen Farbstoffen, bei welchen vermöge ihrer Zusammensetzung eine chemische Einwirkung auf die freien Fettsäuren der Öle bezw. auf diese selbst nicht nur möglich erscheint, sondern sicher stattfindet. Das Bleiweiß ist ein kohlensaures Salz, d. h. eine Verbindung einer schwachen Säure mit einer starken Metallbasis; das Zinkweiß ein durch Säuren relativ leicht angreifbares Oxyd. Es wird also beim Zusammentreffen beider Farbstoffe mit fettem Öl in beiden Fällen die beim Bleiweiß schon erwähnte Metallverseifung (Bleiverseifung, Zinkverseifung) eintreten. Ihr Betrag hängt zunächst von der Menge an freien Fettsäuren im Öle ab, demgemäß wird sie bei frischgeschlagenen Ölen in geringem Grade, bei gekochten Firnissen stärker und am stärksten bei den schlechten gewerblichen Kompensationsfirnissen mit viel freiem Harz auftreten. Neben diesem chemischen Vorgange soll im Laufe der Zeit auch die teilweise Verseifung der Glyzeride der Öle stattfinden, doch dürfte diese einen geringen Betrag aufweisen. Experimentelle Feststellungen hierüber sind im Gange. Die so gebildeten Seifen, richtiger Pflaster sind nun zwar in Wasser vollkommen unlöslich, aber wie alle Seifen durch größere Mengen von Wasser mehr oder minder zerlegbar, ein Vorgang, den man Hydrolyse nennt und wobei diese Seifen unter Aufnahme von Wasser allmählich zerlegt werden unter Rückbildung der freien Fettsäuren und Ausscheidung der betreffenden Metallbasen, wobei auch die Kohlensäure der Luft mitwirkt. Der Unterschied zwischen Ölbleiweiß und Ölzinkweiß in bezug auf ihre Beständigkeit im Wetter ist nun der, daß die Zinkseifen vom Wasser rascher und vollständiger zerlegt (hydrolysiert) werden als die Bleiseifen. Die so zerlegten Fettseifen haben eine viel geringere Härte, Elastizität und Dichte als die unzerlegten und geben daher zur Zermürbung des Anstriches Anlaß. Kommt hinzu noch die mechanische Wirkung des Wassers, der Hitze und Kälte, des Staubes und Sandes usw., so werden solche nicht mehr völlig widerstandsfähige Ölanstriche nach einiger Zeit schrumpfen, zerbröckeln und abfallen und es ist nach obigem erklärlich, daß diese Erscheinung bei Öl-Zinkweißanstrichen rascher eintritt als bei Öl-Bleiweiß.

Es wurde daher in jüngster Zeit von seiten einiger süddeutscher Malermeisterverbände die Beibehaltung des Bleiweiß für Ölanstrich im Freien empfohlen. Für Innenanstrich, wo die Empfindlichkeit des Bleiweiß und der übrigen Bleifarben gegen Schwefelwasserstoff usw. störend wirkt, wird die Anwendung von Zinkweiß bezw. besser Lithopone begutachtet eventuell mit Bleiweißgrundierung.

Auch in der Kunstmalerei scheint zurzeit keine Aussicht auf vollständigen Ersatz des Bleiweiß durch Zinkweiß und andere Ersatzfarbstoffe zu bestehen. (Über Wetterbeständigkeit der Lithopone s. 8. Kap., Ziff. 1.)

4. Kadmiumgelb[1]).

Vorkommen des Kadmiumgelb in der Natur; chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften des künstlichen Kadmiumgelb: Das Kadmiumgelb, von den Malern kurzweg „Kadmium“ genannt, kommt in der Natur als Mineral vor, das den Namen Greenokit führt. Es ist jedoch so selten und in so geringer Menge vorhanden, daß es keine praktische Verwendung als Farbstoff findet. Der Greenokit findet sich in verschiedenen Nuancen von honig- bis pomeranzengelb und ist nach seiner chemischen Zusammensetzung das Sulfid des Metalles Kadmium. Das auf trockenem Wege und mittelst Schwefelwasserstoffes künstlich hergestellte reine Kadmiumgelb ist ebenfalls Schwefelkadmium (CdS).

Das Kadmiummetall ist ein steter Begleiter des Zinks und findet sich in dessen Erzen als Beimengung. Es wurde im Jahre 1817 von Stromeyer bei der Untersuchung eines von der chemischen Fabrik Salzgitter bezogenen kohlensauren Zinks entdeckt. Gleichzeitig fand es Schönebeck in einem angeblich reinen schlesischen Zinkoxyd, das als Arzneimittel Verwendung finden sollte. Da dieses Präparat mit Schwefelwasserstoff anstatt eines weißen einen gelben Niederschlag gab, so wurde es als arsenverdächtig (Schwefelarsen ist gelb) konfisziert. Dieses Zinkpräparat hatte auch die Eigenschaft, nach dem Erhitzen gelb zu bleiben. Das aus dem gelben Sulfid erhaltene Oxyd war schokoladebraun und wurde als einem neuen Metalle angehörig erkannt, dem Stromeyer den Namen Kadmium gab, da es im Ofenbruch der Zinkhütten (Cadmia fornacum) enthalten ist.

Das Kadmium wurde im Jahre 1829 von Melandri in die Ölmalerei eingeführt.

Die interessanteste Eigenschaft des Kadmiumsulfids besteht darin, je nach den Bedingungen seiner Darstellung rein gelbe bis tief orangegelbe Farbe zu zeigen. Man nahm früher an, daß diese Verschiedenheiten, die wie erwähnt auch das natürliche Schwefelkadmium, der Greenokit zeigt, in verschiedener chemischer Zusammensetzung der gelben und orangefarbigen Sorten dieses Farbstoffes begründet seien, derart, daß das hellgelbe Kadmiumsulfid die Formel CdS, das orangegelbe die Formel CdS_5 besäße, so daß beide sich im Verhältnis von Monosulfid zu Polysulfid befänden. (Vergl. H. Schiff, Ann. 115, 74.) Hingegen zeigten später Follenius[2]) und Gg. Buchner[3]), daß das Metall Kadmium sich nur in dem Atomverhältnis (1 : 1) mit Schwefel zu verbinden vermag. Letzterer Autor vertritt zu Beginn seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Kadmiumgelb die Anschauung, daß die Farbenunterschiede des künstlichen Farbstoffes von den stets darin enthaltenen und durch Auswaschen nicht entfernbaren Resten der zur Darstellung

---

1) Vgl. A. Eibner, Über Kadmiumgelb, Kadmiumorange und Kadmiumrot. Farbenzeitung 1908 Nr. 43 u. 44.

2) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 1874, 13, 411.

3) Chem. Ztg. (1887) 11, 1087, 1107.

verwendeten Kadmiumsalze herrühren. Er ermittelte indes später, daß die Menge dieser Beimengungen sich zwischen 1 und 4 % bewegt, und *Gg. Buchner* zeigte, daß sie bei dem großen Färbevermögen des Kadmiumsulfids einen Einfluß auf seine Nuance nicht ausüben können. Durch diese Untersuchungen war übrigens festgestellt, daß das auf künstlichem Wege durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf lösliche Kadmiumsalze hergestellte Kadmiumsulfid *nicht chemisch, sondern nur technisch rein* dargestellt werden kann. Die beim Erhitzen von technisch reinem Kadmiumgelb durch das Absublimieren auffindbaren geringen Mengen dieser Salze sind also nicht als fremde Beimengungen zu betrachten.

Die Verschiedenheit der Farbtöne des natürlichen und technisch reinen Kadmiumsulfids kann also nur auf physikalischen Ursachen beruhen. Anhaltspunkte über die Natur derselben gab u. a. schon die Tatsache, daß das spezifische Gewicht des Greenokits mit der Tiefe der Nuance zunimmt (4,5—5,9). Nach späteren Untersuchungen von *N. v. Klobukow*[1]) ist das spezifische Gewicht des hellgelben künstlichen Kadmiumgelb[2]) 3,906, das des orangefarbigen 4,513. Es ist also bei diesem, wie auch bei vielen anderen Farbstoffen die Nuance eine Funktion der Dichte, beruht also auf dem hierdurch bedingten verschiedenen optischen Verhalten bezüglich Lichtbrechung und Lichtabsorption. *Gg. Buchner*, welcher sich eingehend mit der Frage nach den Ursachen der verschiedenen Färbung des Kadmiumgelbs beschäftigte, nimmt an, daß der orangefarbige Farbstoff ein Polymeres des hellgelben, d. h. aus diesem durch Zusammenwachsen mehrerer Moleküle des einfachen Kadmiumsulfid entstanden sei nach dem Schema:

$$\mathrm{Cd=S + Cd=S \rightarrow} \begin{array}{c} \mathrm{Cd-S} \\ |\quad\; | \\ \mathrm{S-Cd} \end{array}$$

$$\mathrm{Cd=S + Cd=S + Cd=S \rightarrow} \begin{array}{c} \mathrm{Cd-S} \\ |\quad\; | \\ \mathrm{S\quad Cd} \\ |\quad\; | \\ \mathrm{Cd-S} \end{array} \text{ usw.}$$

Buchner nimmt also einen *kontinuierlichen* Übergang der monomolekularen hellgelben „Modifikation" des Kadmiumsulfids in di-, tri- usw. molekulare polymere Komplexe an. In nicht konsequenter Durchführung dieser theoretischen Annahme und im Widerspruche mit den tatsächlich zu beobachtenden Erscheinungen nimmt dann *Buchner* nur eine hellgelbe α- und eine orangefarbige β-Modifikation an, wogegen bei der Entstehung des Kadmiumgelbs durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte Kadmiumsalzlösungen keineswegs nur zwei Farbtöne, sondern ein kontinuierlicher zeitlicher Übergang von hellgelb über goldgelb und pomeranzengelb in tief-

---

[1]) Journal f. prakt. Chem. 1887, 39, 412.
[2]) Hergestellt von *Gg. Buchner*.

orange beobachtet werden kann. Nach dem Bildungsschema der Kadmiumgelbmodifikationen von Buchner müßte man daher sinngemäß zwischen der α- und β-Modifikation noch eine gold-hellorangefarbige usw. annehmen. Solange die Molekulargewichte dieser einzelnen Modifikationen nicht bestimmt werden können, bleibt die Buchnersche Hypothese unsicher. Daß das Kadmiummetall überhaupt imstande ist, physikalisch isomere Verbindungen zu liefern, wurde auch von Clarke und Kebler[1]) gezeigt, welche zwei Modifikationen des Jodkadmiums fanden, ein weiße in der Hitze beständige α-Modifikation und eine braune unbeständige β-Modifikation. Buchner fand dann, daß auch das Kadmiumhydroxyd in zwei Zuständen auftreten kann, einer voluminösen, durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur erhältlichen „α-Modifikation" und einer dichteren, in der Hitze entstehenden „β-Modifikation". Es ist hier daran zu erinnern, daß das Skarletrot (Jodquecksilber) durch Erhitzen in eine gelbe Modifikation übergeht, sowie daß die Unterschiede zwischen dem schwarzen Schwefelquecksilber und dem roten Zinnober ebenfalls nur physikalische sind. In letzten beiden Fällen beruht der Unterschied im optischen Verhalten der jeweiligen beiden Modifikationen, soviel bis jetzt bekannt ist, in der Struktur derart, daß die beiden Jodquecksilberverbindungen in der Kristallform verschieden sind und das schwarze Quecksilbersulfid amorph, das rote kristallinisch ist.

Buchner hielt sämtliche künstliche Sorten des Kadmiumsulfids für amorph. Demgegenüber stellte K. Haushofer[2]) fest, daß sie kristallinisch sind und zwar gehören die α- und β-Modifikationen von Buchner dem hexagonalen Systeme an, wie der Greenokit. Eine andere hellorangefarbige, von Buchner bezogene Sorte zeigte monokline Formen. Die auf trockenem Wege erhaltenen Farbstoffe waren sämtlich hexagonal.

Die Hauptresultate der Untersuchungen von N. v. Klobukow über Kadmiumgelb faßt der Autor in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Bestimmung des spez. Gewichts der von Buchner beschriebenen Modifikationen spricht für den isomeren Charakter[3]) derselben.

2. Die kristallographische Untersuchung führt zu demselben Resultate und macht es außerdem wahrscheinlich, daß mehr als zwei Modifikationen des Kadmiumsulfids existieren können.

3. Ob man es in diesen Modifikationen mit polymeren Körpern, wie das Buchner annahm oder mit metameren Verbindungen zu tun hat, mag dahingestellt bleiben. Sichere Entscheidung hierüber könnte nur eine, mit den heutigen Mitteln jedoch nicht ausführbare direkte Molekulargewichtsbestimmung liefern.

Umwandlung der einzelnen Modifikationen des Kadmiumsulfids ineinander. Unter dem Einflusse der dies-

---

1) Chem.-Ztg. 1883, 7, 1529.

2) Vgl. N. von Klobukow, Journ. f. prakt. Chemie 1887, 39, 412.

3) Isomere chemische Verbindungen sind solche, welche bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschiedene physikalische und manchmal auch verschiedene chemische Eigenschaften aufweisen.

bezüglichen Untersuchungen von Buchner hat sich im Laufe der Zeit die Anschauung herausgebildet, daß die erwähnten beiden Modifikationen dieses Farbstoffes wechselweise ineinander überführbar seien. Nach meinen Erfahrungen ist dies nicht der Fall. Bei isomeren Verbindungen hat man sich, um die Sachlage richtig zu fassen, stets zu fragen, welches unter gleichen Versuchsbedingungen die beständigere Modifikation sei. Die Deckfarbe Kadmiumgelb wird im wesentlichen nach zwei Methoden dargestellt: 1. Auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kadmiumsalzlösungen. 2. Auf trockenem Wege durch Erhitzen von Kadmiumverbindungen, wie z. B. des Karbonates mit Schwefel in Tiegeln. Bei der ersten Art der Darstellung erhält man zunächst eine zitrongelbe Modifikation, nach der Sättigung mit dem Gase aber stets die orangefarbige. Es ist also hier die erstere die unbeständige. Auf trockenem Wege entsteht überhaupt nur eine einzige und zwar gelbe Modifikation, deren Farbton von jenem der ersterwähnten gelben Sorte beträchtlich abweicht, indem er kein Zitrongelb, sondern ein sattes Hellgelb oder helles Goldgelb mit einem Stich ins Ockergelb ist. Alle auf nassem Wege erhaltenen orangefarbigen Sorten des Kadmiumgelbs gehen bei starkem Erhitzen in die letzterwähnte hellgelbe Modifikation über, die mit der ersterwähnten, auf nassem Wege hergestellten zitronengelben keineswegs identisch ist. Die hierbei in der Hitze auftretenden Farbenwandlungen in dunkelrot und purpurrot sind vorübergehend und verschwinden beim Erkalten. Die auf trockenem Wege hergestellte gelbe Modifikation geht durch Reibung, Schlag, also durch Kompression in die orangefarbige über [1]. Daher darf Kadmiumgelb in trockenem Zustande nicht längere Zeit abgerieben werden. Während zu diesem Übergang also eine gewisse Kraftanwendung nötig ist, geht die auf nassem Wege hergestellte schwefelgelbe Modifikation beim Trocknen von selbst in eine orangefarbige über. Hieraus geht für die Praxis hervor, daß ein technisch reines, hellgelb gefärbtes Kadmiumsulfid nur auf trockenem und tief orangefarbiges nur auf nassem Wege ohne größere Schwierigkeiten darstellbar ist. Man hat also bei der früheren Darstellung des Vorganges des Überganges der Kadmiumgelbsorten ineinander nicht Zusammengehöriges zusammengeworfen. Die gelbe, auf nassem Wege hergestellte Farbe ist weder in bezug auf die Beständigkeit noch hinsichtlich der Nuancen identisch mit der gleichen auf trockenem Wege erhältlichen, und die Übergänge der gelben in die orangeroten Modifikationen haben nur bei der Darstellung auf nassem Wege technische Bedeutung, da letztere nur auf diese Weise erhältlich sind, nicht aber bei der Darstellung auf trockenem Wege. Ein wahrscheinlich tatsächlich wechselseitiger Übergang der einen Modifikation in die andere wird nur bei dem Laboratoriumsversuch der Herstellung auf nassem Wege beobachtet, wobei die anfänglich zitronengelbe Farbe bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff in rotorange und dieses Produkt durch Zugabe von Salzsäure vor der völligen Auflösung in hellgelb übergeht.

[1] Dieser Vorgang scheint analog dem Übergang der gelben Modifikation des Jodquecksilbers durch Reiben in die rote zu sein.

Gerade diese Erscheinung ist es, die im Zusammenhalte mit der Unbeständigkeit der orangegelben Modifikation beim Glühen und dem Übergang der geglühten Farbe in die rötliche durch Druck die Hypothese Buchners von der Polymerie beider Kadmiumgelbsorten als unwahrscheinlich erscheinen läßt. Es scheint vielmehr das rotgelbe Kadmiumsulfid nicht strukturell verschieden vom gelben zu sein, sondern nur eine dichtere Form von beträchtlicherer Korngröße darzustellen. Der allmähliche Übergang des gelben Kadmiumsulfides in das rotorange gefärbte bei der nassen Darstellung stellt sich also als eine zeitlich fortschreitende Verdichtung des ersteren dar. Hieraus erklärt sich ungezwungen nicht nur die schrittweise Veränderung in der Lichtabsorption, d. h. die Vertiefung der Farbe, sondern auch die Änderung des Tones und der Deckfähigkeit. Es ist ferner hieraus erklärlich, daß die dichtere orangegelbe Modifikation gegen den oxydierenden Einfluß des Lichtes, der Luft und der Feuchtigkeit beständiger ist, als die hellgelbe auf nassem Wege erhaltene Modifikation. In ähnlichem Sinne sprach sich K. Niederländer in den Techn. Mitteilungen f. Malerei X, (1893) S. 424 aus.

Die Bildung des rotgelben Kadmiumsulfids bei der Darstellung auf nassem Wege schreibt Buchner (loc. cit.) der Wirkung der bei diesem Verfahren frei werdenden Säure zu, welche kondensierend wirken soll. Da dieselbe Säure jedoch in größerem Überschusse wieder lösend und aufhellend wirkt[1]) und aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kadmiumsalz beim Verdünnen mit Wasser die gelbe Modifikation ausfällt, so kann der freien Säure allein die genannte Wirkung nicht zukommen. Ich sehe sie vielmehr in der kondensierenden Wirkung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes[2]).

Die Handelssorten von Kadmiumgelb und Kadmiumorange. Die in den vorausgegangenen Abschnitten erwähnten Erscheinungen bei der Herstellung von Kadmiumsulfid auf nassem und trockenem Wege waren bestimmend für die Ausgestaltung der technischen Methoden zur Fabrikation der Deckfarben Kadmiumgelb und Kadmiumorange. Sie gipfeln in zwei Tatsachen: 1. Auf nassem Wege kann das technisch reine zitronengelbe Schwefelkadmium infolge seiner Unbeständigkeit, die sich in Nuancenänderung beim Trocknen äußert, nicht fabrikatorisch dargestellt werden. 2. Das auf trockenem Wege dargestellte und im Ton beständige, technisch reine Kadmiumgelb hat nicht die gewünschte zitronenfarbige Nuance, sondern je nach der Art der Darstellung rein hellgoldgelben Ton, oder einen Stich ins Ockergelbe. Diese Methode der Darstellung eignet sich also nur zur Fabrikation des „Kadmium mittel“. 3. Die

---

1) Es kommt hier hauptsächlich Salzsäure in Betracht, während Schwefelsäure das Kadmiumsulfid sehr schwer löst.

2) Den von Buchner beobachteten Übergang des gelben Kadmiumsulfids in das orangefarbige beim Behandeln mit Chlorzinklösung konnte ich weder an einem auf trockenem noch auf nassem Wege hergestellten Präparate wahrnehmen. Nach dem Erkalten nahmen beide Farbstoffe die ursprüngliche Färbung wieder an, oder hatten sich höchstens etwas satter gefärbt.

Darstellung der orangegelben und orangeroten Sorten des technisch reinen Kadmiumsulfids läßt sich fabrikatorisch leicht und sicher auf nassem Wege durch Sättigen der sauren Lösung eines Kadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff event. in der Wärme durchführen.

Da nun aber tatsächlich Kadmiumgelb von zitronengelber Nuance sich im Handel befindet, so entsteht die Frage, auf welchem Wege dieses hergestellt wird, bezw. welche Gründe vorlagen, die oben angedeutete Schwierigkeit seiner Herstellung zu überwinden. Daß hier nicht lediglich das Bestreben, aus einem vorhandenen Farbstoff durch Verschneiden mit weißen Unterlagen hellere Nuancen darzustellen, maßgebend war, erhellt schon aus dem Umstande, daß keine der vielen bisher untersuchten hellsten Kadmiumfarben Spat oder ein ähnliches zu diesen Zwecken gebräuchliches Verschnittmittel enthält, wie auch aus den Preisen dieser Sorten, die jenen der dunkleren Sorten desselben Farbstoffes meist gleichkommen, und endlich aus der Tatsache, daß man aus einem orangestichigen Kadmiumgelb eine zitronenfarbige Verschnittmarke nicht herzustellen vermag. Es dürfte hier vielmehr das Bestreben, experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, und nicht minder die Nachfrage nach diesen hellen Sorten bestimmend gewirkt haben.

Ehe ich auf weitere Details eingehe, halte ich es für notwendig, zu erwähnen, daß die Darstellung, welche der Farbstoff Kadmiumgelb noch heutzutage in zahlreichen Lehrbüchern erfährt, weder den Zwecken der Konsumenten noch denen der Fabrikanten voll entsprechen kann. Man findet hier Behauptungen wie: „Die verschiedenen Nuancen des Kadmiumgelbs sind chemisch identisch“, oder: „Die verschiedenen unter dieser Bezeichnung im Handel vorkommenden gelben Farben sind alle ausnahmslos dieselbe Verbindung des Metalls Kadmium mit Schwefel, Einfachschwefelkadmium CdS, welches je nach seiner physikalischen Beschaffenheit verschiedener Färbung sein kann“ usw. Hiergegen erwähnen nur einige Autoren, wie z. B. Church, Parry & J. H. Coste, Standage und neuerdings Munkert, Linke, Lettenmayer usw., daß einige der hellsten Sorten von Kadmiumgelb weiße Pigmente enthalten, also nicht technisch reines Kadmiumsulfid sind, im Lichte sich nicht so beständig erweisen wie die dunkleren Sorten usw., ohne aber die Ursachen dieser Erscheinungen näher zu beleuchten.

Genauer gingen auf diesen Gegenstand schon vor längerer Zeit Gg. Buchner[1]) und A. W. Keim ein, welch letzterer gemeinschaftlich mit Niederländer[2]) durch Analysen derartiger Handelsprodukte fand, daß sie tatsächlich reines Kadmiumsulfid nicht darstellen. Das chemisch reine Kadmiumsulfid enthält 77,8 % Kadmium und 22,19 % Schwefel. Die erste größere Reihe von Analysen von hellgelben Handelsmarken des Kadmiumgelbs wurde von A. W. Keim in den „Techn. Mitt. f. Malerei“ 12, Nr. 23, S. 5, veröffentlicht. Ich

1) loc. cit.
2) Techn. Mitt. f. Malerei X, (1893) S. 424.

teile sie hier mit, um zu zeigen, daß diese Sorten tatsächlich weder chemisch noch technisch reines Kadmiumsulfid sind:

	Nr. 2	Nr. 6	Nr. 8	Nr. 10
Kadmium	46,52	54,25	34,85	70,24
Schwefel	1,54	6,65	9,38	19,66
Oxalsäure (ber. als C_2O_4)	31,96	24,09	25,56	6,34
Zink	—	—	16,31	0,37
Wasser	14,87	10,72	9,52	3,69

In diesen Präparaten treten also mit Ausnahme von Nr. 10 die normalen Gehalte an Kadmium und Schwefel bedeutend zurück. Dagegen enthalten alle untersuchten Sorten Oxalsäure in Form von in Wasser unlöslichen Oxalaten und außerdem Wasser[1]). In dem Präparate Nr. 8 ist der Zinkgehalt zu bedeutend, um als zufällig zu gelten.

In der Versuchsanstalt für Maltechnik ausgeführte Analysen anderer pulverförmiger hellster Handelssorten von Kadmiumgelb bestätigten die aus obigen Analysen und den Untersuchungen von Buchner und Niederländer hervorgehende Tatsache, daß diese Präparate niemals technisch reines Kadmiumsulfid sind, sondern als Nebenbestandteile zumeist Oxalate bezw. Karbonate des Kadmiums enthalten:

Kadmiumgelb Nr. 3:

CdS = 36,95 %
CdC_2O_4 = 59,39 „
$CdSO_4$ = 1,98 „

Kadmiumgelb Nr. 000:

CdS = 13,29 %
$CdCl_2$ = 18,47 „
bas. $Cd.CO_3$ = 68,24 „
100,00 %

Kadmiumgelb Nr. 00:

CdS = 25,88 %
$CdCl_2$ = 14,77 „
bas. $CdCO_3$ = 59,35 „
100,00 %

Diese Sorten von Kadmiumgelb enthalten daher offenbar die in Wasser unlöslichen weißen Verbindungen des Metalles Kadmium mit Oxalsäure bezw. Kohlensäure als Unterlagen oder Substrate[2]). Eine große Reihe eigener Versuche zeigte, daß diese Zusätze von weißen Unterlagen technisch durchaus notwendig sind, wenn man die zitrongelbe bis hellgelbe Nuance des Kadmiumgelbs erhalten und in beim Trocknen beständiger Form darstellen will. Es walten hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Darstellung des Chromgelb-zitron. Man kann also die hier vorhandenen weißen Unterlagen nicht als Verschnittmittel betrachten. In meinem Aufsatze zur „Nomenklatur der Anstrichfarben usw.“ habe ich für derartige Farbstoffe den Namen

1) Weitere Bestandteile wie Chloride, Sulfate sind nicht bestimmt.

2) Daß zwei von ihnen außerdem bei technisch reinem Kadmiumsulfid ganz ungewöhnliche Mengen von Chlorkadmium enthalten, wirft auf die Art ihrer Darstellung Licht und ist eine unvermeidliche Folge derselben. Es bilden sich hierbei wahrscheinlich Oxychloride und andere komplexe Kadmiumverbindungen.

„Substratfarbstoffe“ vorgeschlagen. Die vom technisch reinen Kadmiumsulfid abweichende chemische Zusammensetzung dieser Präparate hat, wie aus obigem hervorgeht, nichts Auffallendes und ist unvermeidlich, solange es nicht gelingt, fabrikatorisch ein haltbares, technisch reines zitrongelbes Kadmiumsulfid darzustellen. Diese Art der Fabrikation ist auch vom kaufmännischen Standpunkt aus nicht zu beanstanden, da der Preis der verwendeten Substrate ebenso hoch ist wie der des technisch reinen Kadmiumsulfides. Die Einzelheiten des Verfahrens der Darstellung dieser hellsten Sorten von Kadmiumgelb auf nassem Wege werden geheimgehalten, doch kann hier soviel hierüber gesagt werden, daß die Sättigung der Ausgangsmaterialien mit Schwefelwasserstoff ausgeschlossen ist.

Strenger als diese Fabrikate sind diejenigen Sorten von „Kadmium-zitron“ oder „-hell“ zu beurteilen. welche beträchtliche Mengen von Zinkverbindungen[1]) enthalten. Diese sind zumeist in der Weise hergestellt, daß auf Zinkoxyd, Zinkkarbonat oder -oxalat das Kadmiumsulfid auf nassem Wege in relativ geringer Menge und in fein verteilter Form niedergeschlagen ist. Die folgenden Analysen geben über die Zusammensetzung derartiger Präparate Aufschluß:

Kadmiumgelb Nr. 0:	CdS	= 55,52 %
	$Zn(OH)_2$	= 22,77 „
	$CdCl_2$	= 1,96 „
	H_2O	= 11,72 „
	CO_2	= 0,51 „
Kadmiumgelb Nr. 8:	CdS	= 42,89 %
	ZnC_2O_4	= 42,90 „
	$CdSO_4$	= 1,62 „
	$C_2O_4(NH_4)_2$	= 3,20 „
	H_2O	= 9,30 „

Je mehr diese Farbstoffe Zink enthalten, desto geringeren Geldwert repräsentieren sie dem technisch reinen Kadmiumsulfid und den ersterwähnten hellen Substratkadmiumfarben gegenüber. Außerdem ist bei ihnen infolge ihrer Darstellung ein größerer oder geringerer Gehalt an Zinksulfid in der wasserhaltigen Form unvermeidlich. Dieses ist eine viel labilere Schwefelverbindung als das Kadmiumsulfid und der Oxydation daher weit zugänglicher als dieses. Es kann also das Verblassen dieser Farben im Lichte beschleunigen. Außerdem sind derartige Sorten in Mischung mit Bleiweiß usw. nicht haltbar, da sich das Zinksulfhydrat mit diesem umsetzt. Diese stark zinkhaltigen Handelssorten von Kadmiumgelb sind als Verschnittfarben zu bezeichnen. So weit mir bekannt ist, wurden sie früher vielfach hergestellt. Bei einer größeren Reihe untersuchter neuerer heller Kadmiumgelb fehlte der Zinkgehalt ganz oder war nur bis zur zulässigen Grenze als technische Verunreinigung vorhanden.

[1]) Jedes technisch hergestellte und unverschnittene Kadmiumgelb kann geringe Mengen von Zinkverbindungen als zulässige technische Verunreinigungen enthalten, da, wie eingangs erwähnt, das Zink ein steter Begleiter des Kadmiums ist.

Die mittleren Sorten von Kadmiumgelb sind zumeist auf nassem Wege hergestellt, oder durch Erhitzen von Kadmiumkarbonat mit dem halben Gewichte Schwefelblumen im bedeckten Tiegel erhalten. Man erhält bei richtigem Verfahren auf letztere Art Präparate, die an Schönheit des Tones den auf nassem Wege hergestellten keineswegs nachstehen. Man findet indessen auch unter den goldgelben Handelssorten solche, welche Substratfarben mit Kadmiumoxalat sind, wahrscheinlich in der Nuance zu tief ausgefallene Produkte der Darstellung von Kadmium-zitron. Es war daher wünschenswert, eine Reaktion auf das Vorhandensein solcher Substratfarben zu haben. Im Verfolg einiger Versuche von Follenius über die Einwirkung von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf Kadmiumsulfid fand ich eine solche Reaktion: Erhitzt man ein oxalathaltiges Kadmiumgelb in einem trockenen Proberohr über einer Bunsenflamme längere Zeit, so entsteht ein sehr schöner glänzender Spiegel von metallischem Kadmium, der sich über der erhitzten Probe absetzt. Seine Bildung erfolgt durch Reduktion des Kadmiumsulfids durch das auftretende Kohlenoxyd. Enthält die Farbe Kadmiumkarbonat, so bedarf es weit stärkeren Erhitzens und der entstehende Spiegel ist weit schwächer als der obige[1]). Bestand die Probe aus technisch reinem Kadmiumsulfid, so entsteht natürlich in keinem Falle ein Spiegel, sondern nur ein schwacher weißer Beschlag der sublimierenden beigemengten Kadmiumsalze. (Chlorid oder Sulfat.)

Wie schon erwähnt, können die orangefarbigen Sorten von Kadmiumgelb nur auf nassem Wege hergestellt werden. Sie sind zumeist technisch reines Kadmiumsulfid. Nur bei unrationeller Darstellung aus dem Nitrat kann es vorkommen, daß derartige Präparate freien Schwefel als mechanische Beimengung enthalten. Es wurde diesseits bisher ein einziges derartiges Handelsprodukt beobachtet, das 22 % freien Schwefel, ausziehbar durch Schwefelkohlenstoff, besaß[2]). Buchner teilt mit, daß diese Verunreinigung die Lichtbeständigkeit eines sonst reinen Kadmiumgelbs herabdrückt. Erwähnenswert erscheint, daß es sogar unter den orangefarbigen Kadmiumsorten manchmal solche gibt, deren chemische Zusammensetzung von jener der technisch reinen Präparate bedeutend abweicht. Ein derartiges Kadmiumorange war wie folgt zusammengesetzt:

Cd	=	69,7 %
S	=	10,1 „
SO_3	=	0,4 „
Cl	=	1,0 „
NH_3	=	2,3 „
CO_2	=	12,8 „
H_2O	=	3,7 „
		100,0 %

[1]) Die oxalhaltigen Kadmiumsorten geben beim Erhitzen neben Wasser zumeist noch Ammoniak ab, während die technisch reinen hierbei etwas schweflige Säure entwickeln. Das Ammoniak stammt entweder von beigemengtem oxalsaurem Ammon oder wahrscheinlicher von komplexen Kadmiumsalzen.

[2]) Diese Farbe hat sich im Aquarellaufstrich seit zwei Jahren unverändert erhalten.

Es handelt sich hier wahrscheinlich ebenfalls um ein mißratenes Kadmium-zitron.

Chemische Prüfung der Handelssorten von Kadmiumgelb. Buchner stellte am Schluß seines mehrerwähnten Artikels eine Reihe von Forderungen auf, welchen ein „technisch reines“ Kadmiumgelb entsprechen muß. Da sie fast alles enthalten, was zur Charakterisierung dieser Farbstoffe nötig ist, so lasse ich sie hier mit einigen Zusätzen versehen folgen:

1. Technisch reines Kadmiumgelb muß sich in Salzsäure event. beim Erwärmen klar und farblos lösen (Abwesenheit von Chromgelb, Spat und freiem Schwefel). Die salzsaure Lösung muß nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff ausgefällt ein gelb- bis orangefarbiges Schwefelkadmium fällen lassen; das Filtrat darf nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Zugabe von Schwefelammon nicht getrübt werden (Abwesenheit von Zink). Die salzsaure Lösung mit Ammoniak im Überschuß versetzt soll klar sein und auf Zusatz von Chlorkalzium weder eine Trübung noch einen Niederschlag geben (Abwesenheit von oxalsauren Salzen).

2. Mit Wasser ausgekocht werde das Filtrat weder von salpetersaurem Silber noch von salpetersaurem Baryt mehr als opaleszierend getrübt (Abwesenheit von löslichen Chloriden und Sulfaten). Auch soll mit Wasser befeuchtetes Kadmiumgelb die Lackmusfarbstoffe nicht verändern.

3. Beim Erhitzen auf Platinblech, besser im Glasrohr, soll Kadmiumgelb tief rot bis purpurrot werden und beim Abkühlen eine rein gelbe Farbe annehmen, nicht aber braungelb oder braun werden von entstandenem Kadmiumoxyd (Abwesenheit von Oxysulfid oder Karbonat).

Ebenso soll es durch Digerieren mit Essigsäure ein Filtrat geben, welches durch Kalilauge nicht getrübt wird (Abwesenheit von Zinkoxyd, sowie kohlensauren Salzen und Hydraten von Zink und Kadmium).

4. Mit Ammoniak digeriert sollen Kadmiumfarben ein Filtrat geben, das durch Übersättigen mit Salzsäure weder gelb gefärbt noch getrübt wird (Abwesenheit von Schwefelarsen und Zinkoxyd). Der Glühverlust soll nicht über 3 % betragen. Hier ist hinzuzufügen: Und soll nur durch schweflige Säure verursacht sein.

5. Die Kadmiumfarben sollen vollständig geruchlos und zur Anwendung in der Ölmalerei vollkommen trocken sein. Bei 100° getrocknet dürfen die Kadmiumfarben nicht an Gewicht verlieren. (Abwesenheit von Wasser.)

Zu diesen Prüfungsmethoden wäre nach meinen Erfahrungen noch hinzuzusetzen:

6. Die Kadmiumfarben sollen beim Erhitzen im Glasrohre keine beträchtlichen Mengen Wasser noch statt schwefliger Säure Ammoniak abgeben und keinen Metallspiegel bilden (Abwesenheit wasserhaltiger Sorten und von Substratkadmiumfarben mit Kadmiumoxalat bezw. Karbonat).

Lichtechtheit der Handelssorten von Kadmiumgelb. Man findet auch in den neuesten farbentechnischen Werken noch die Angabe, daß alle Sorten des Kadmiumgelb gleichgut im Lichte haltbar seien, obwohl schon vor mehr als 20 Jahren Buchner, Keim u. a. Autoren darauf aufmerksam machten, daß unter den einzelnen Handelsmarken des Kadmiumgelb ein sehr großer Unterschied in bezug auf die Lichtechtheit besteht. Zunächst erwähnte Buchner, daß die freien Schwefel enthaltenden orangefarbigen Kadmiumgelb auch in Öl lichtunecht seien. Bald darauf zeigte Keim, daß besonders die hellsten Sorten im Pulver relativ rasch am Lichte ausblassen während die technisch reinen goldgelben una besonders die orangefarbigen Marken sehr widerstandsfähig sind. Die meisten neueren fachtechnischen Werke sprechen sich im gleichen Sinne aus. So besonders u. a. A. Church[1]), der schon im Jahre 1876 hierüber Versuche anstellte. Die Pulver der hellsten im technisch reinen Zustande hergestellten Sorten blaßten nach einiger Zeit stark ab und wurden strohfarben. An einigen Stellen wurde indes eine Verdunkelung in Orange beobachtet. Anderseits stellte Church bei einigen orangefarbigen Produkten eine geringe Aufhellung fest, so daß er zu der Anschauung gelangte, es sei in den verschieden abgetönten Kadmiumgelb die Neigung vorhanden, zur mittleren Nuance zurückzukehren. Die Bleichung der hellen Sorten bringt er mit der feinen Verteilung des Farbstoffes (spez. Gew. des hellen Kadmiumgelb 3,9 bis 4,5, der dunklen 4,5 bis 4,8) in Zusammenhang und nimmt hier Oxydation und teilweise Hydratisierung an. Die Untersuchungen über die Lichtbeständigkeit von Malerfarbstoffen wurden bekanntlich zuerst in großer Ausdehnung in England und zwar besonders an Wasserfarben angestellt. Neben Church sind hier u. a. zu nennen: Andrew, Hartley, Simpson, Roads, Russel und Abney usw. Ersterer fand, daß helles Kadmiumgelb innerhalb 82 Monaten hell lederfarbig wurde. Nach Simpson färbte sich ein Kadmiumgelb (?) innerhalb 15 Jahren braun, ein anderes bleichte aus. Nach Russel und Abney zeigte Kadmiumgelb (?) innerhalb 9 Monaten keine Veränderung. Bei einer anderen Versuchsreihe verfärbte sich Kadmiumgelb (?) in trockener Luft innerhalb 4 Jahren nach orange.

Es fällt bei diesen Versuchen zunächst auf, daß relativ große Zeiträume nötig waren, um bei diesen Farben Veränderungen hervorzubringen. Da zumeist die Angaben über die verwendete Sorte fehlen, so lassen diese Versuche keine zwingenden Schlüsse zu und geben zur Vermutung Anlaß, daß meist nur dunkle Sorten geprüft wurden. Eigene Versuche mit Aquarellaufstrichen ergaben, daß die hellsten Handelssorten von Kadmiumgelb in relativ sehr kurzer Zeit sich verändern und zwar hauptsächlich durch Nachdunkeln. Die verwendeten Farbstoffe stammen von renommierten Firmen.

			Dauer der Belichtung	Veränderung
Kadmiumgelb	1 R.	(oxalathalt.)	9 Mon.	nachgedunk. i. grünl. braungelb
„	hell R.	„	2 „	„ „ „ „ „
„	1 hell A	„	2 „	„ „ „ „ „

[1]) The Chemistry of Paints and Paintings. London 1901.

	Dauer der Belichtung	Veränderung
Kadmiumgelb 2 hell A (oxalathalt.	2 Mon.	nachgedunk. i. grünl. braungelb
„ Nr. 1 S. „	3 „	„ „ „ „ „
„ „ 2 Sch. (karbonathaltig)	7 „	„ „ „ „ „

Eigene Versuche, angestellt mit hellen und hellsten Sorten von Kadmiumgelb, die in der Weise dargestellt waren, daß der Farbstoff auf Kadmiumoxalat bezw. -Karbonat niedergeschlagen war, zeigten, daß diese Farbstoffe schon nach 2—3 Monaten deutliche Veränderung erleiden und zwar war auch hier das Nachdunkeln am häufigsten zu beobachten und nicht das Verbleichen[1]). Letzteres scheint besonders bei dem pulverförmigen hellen Kadmiumgelb einzutreten, so daß im ersteren Falle nur der physikalische Vorgang der Polymerisation eintritt. Das Verbleichen ist ein Oxydationsvorgang, wobei sich neutrales schwefelsaures Kadmium und basisches Sulfat bilden. Beide Salze konnten nachgewiesen werden.

Maltechnische Eigenschaften. Deckfähigkeit. Da die einzelnen Sorten des technisch. reinen Kadmiumgelb sich durch die Dichte unterscheiden, so müssen sie als Ölfarben auch ungleiche Deckfähigkeit zeigen, derart, daß die dunkelsten Sorten die größte Deckfähigkeit aufweisen. Bei den hellsten Handelsmarken kommt zu der relativ geringen Menge des gelben Farbstoffes noch die geringere Lichtbrechung der Substrate hinzu. Nach der Methode der Bestimmung der Deckfähigkeit durch Aufstrich und mit gleichem Volumen Farbstoff erhielt ich folgende Resultate:

Kadimium zitron	bedeckte:	222 qcm
Kadmium hell	„	314 „
Kadmium dunkel	„	520 „

Es obwalten also hier ganz ähnliche Verhältnisse wie zwischen Chromgelb zitron, -hell -dunkel usw.

Die Trockenfähigkeit der Kadmiumfarben in Öl ist ebenfalls augenscheinlich u. a. abhängig von der Dichte und den Substraten der Pigmente; denn die hellsten und hellen Sorten trocknen langsamer als die mittleren und dunklen, ganz analog den entsprechenden Sorten von Chromgelb. Die Untersuchung der Trockenzeiten einer Reihe von Kadmiumsorten deutscher Künstlerölfarbenfabriken ergab bei Kadmium-hell eine mittlere Trockenzeit von drei, bei Kadmium-Orange von zwei Tagen.

Kalkechtheit. In neuerer Zeit wird vielfach die Frage der Kalkechtheit des Kadmiumgelb erörtert, da es u. a. in der Kirchenmalerei verwendet wird. Aus dem vorausgegangenen ergibt sich zunächst, daß diese Frage für die einzelnen Sorten von Kadmiumgelb verschieden zu beantworten ist. Es wurde wiederholt relativ rasches Ausbleichen solcher Farben im Kalk beobachtet. Wenn dies nicht allein bei den hellsten Sorten, sondern auch bei orangefarbigen vorkommt, so liegt der Grund darin, daß auch diese wie erwähnt nicht

[1]) Einige dieser Farben dunkelten in den tiefen Tönen nach und verbleichten, wenn sie dünn aufgestrichen waren.

immer technisch reines Kadmiumsulfid sind. Es kann daher die Kalkbeständigkeit eines Kadmiumgelbs auf Grund einer chemischen Analyse festgestellt werden. Daß ein helles Kadmiumgelb, das viel Oxalat und mehrere Prozente Chloride enthält, im nassen Kalke nicht lange steht, ist an sich erklärlich. Bezüglich der relativen Beständigkeit der technisch reinen orangefarbigen Sorten im Kalke ist zu bemerken, daß es sich hier weniger um rasche chemische Einwirkung des Kalkes, sondern vielmehr um die verstärkte oxydierende Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit handelt, dergestalt, daß auch ein einwandfreies Kadmiumgelb als Kalkfarbe nie so beständig sein wird als etwa eine Erdfarbe.

Die Verträglichkeit der verschiedenen Sorten von Kadmiumgelb in Mischung mit anderen Farbstoffen wird am Schlusse der Besprechung der anorganischen Farbstoffe im 9. Kapitel über Verträglichkeit der mineralischen Farbstoffe in Mischung miteinander im Zusammenhange behandelt werden. Hier soll nur erwähnt werden, daß das Kadmiumgelb aller Nuancen durchaus nicht zu den in Mischung mit anderen zu vermeidenden Farbstoffen gehört, wenn man die bekannt unhaltbare Mischung mit Schweinfurtergrün ausschließt.

Das lasierende Kadmiumgelb. Nach Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation 2. Aufl. S. 232, wird Kadmiumgelb auch durch Fällen von Kadmiumsalzlösungen mit Einfachschwefelnatrium hergestellt. Dies Angabe ist auch in andere farbentechnische Werke übergangen[1]), teilweise mit dem Zusatze, daß man auf diese Weise die zitrongelbe Modifikation des Kadmiumgelb erhalte. Ich fand indes in keinem der mir bisher erreichbaren Werke nähere Angaben über die sonstigen physikalischen und maltechnischen Eigenschaften dieses Niederschlages. Eingehender beschäftigte sich Buchner mit diesem angeblichen Schwefelkadmium (Cd S). Er erwähnt in der zitierten Abhandlung, daß die betr. Angaben auf einem Irrtum zu beruhen scheinen; denn man erhalte durch Fällen einer neutralen Kadmiumsalzlösung mit Einfach-Schwefelalkali Niederschläge, die an Schönheit dem auf anderem Wege hergestellten Kadmiumsulfid auch nicht annähernd gleichkämen. Buchner macht ferner schon darüber Angaben, daß dieses Kadmiumgelb nach dem Trocknen mit Öl angerieben dunkelgelb mit einem Stich ins Orange erscheint, keine Leuchtkraft besitzt und deshalb in der Ölmalerei nicht anwendbar sei. Es ist begreiflich, daß die geringsten Spuren von fremden mit Schwefelalkalien dunkle Niederschläge gebende Verunreinigungen des angewandten Kadmiumsalzes die Schönheit dieses Niederschlages beeinträchtigen müssen. Doch sind heutzutage im Handel reine Kadmiumsalze zu haben und es geben diese mit Schwefelnatriumlösung in der Tat reinfarbige Niederschläge. Auf einen Umstand wurde aber, soviel mir bekannt, bisher von keinem Autor hingewiesen, nämlich auf den fundamentalen Unterschied im optischen Verhalten dieser Niederschläge gegenüber

[1]) Vgl. Mierzinski, Handbuch der Farbenfabrikation I. S. 441 (Wien 1898); Zerr und Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation S. 208 (Dresden 1906).

den aus sauren Lösungen von Kadmiumsalzen mit Schwefelwasserstoff und auf den trockenem Wege erhaltenen Sorten von Kadmiumgelb der darin besteht, daß erstere ausnahmslos Lasurfarben sind und zwar gleichgültig, ob das Kadmiumsalz oder die Schwefelnatriumlösung im Überschusse vorhanden war und gleichgültig, ob die Fällung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur vorgenommen wurde. Da das Kadmiumgelb z. Z. nur als Deckfarbe angewendet wird, so erhalten die betr. Angaben allerdings einen Irrtum, der durch Verquickung von Laboratoriumsbeobachtungen mit den Resultaten der fabrikatorischen Darstellung dieses Farbstoffes entstanden sein dürfte. Er gibt einen Fingerzeig dafür, mit welcher Vorsicht manche Angaben selbst in wissenschaftlichen Werken aufzunehmen sind, wenn sie nicht vom Gesichtspunkte des erfahrenen Farbentechnikers aus gemacht sind. Buchner beobachtete ferner schon, daß der mit Schwefelnatrium oder auch Kaliumsulfhydrat erhaltene Niederschlag von Kadmiumsulfid je nach der Konzentration und der Art des Zusammenbringens der Reagentien hell- oder orangegelb ausfällt; diese Produkte stehen aber keinesfalls im Verhältnis der Polymerie zueinander, da, wie Buchner ebenfalls schon beobachtete, ein derartiger in der Wärme hergestellter Niederschlag beim Stehen nicht dunkler, sondern heller wird. In der Tat gehen alle auf diese Weise bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Niederschläge, falls sie anfänglich orangefarbig waren, beim Stehen in hell- bis goldgelb über. Dieser Übergang kann keine Rückverwandlung der dichten Modifikation des Kadmiumsulfides in die weniger dichte sein, sondern er ist, ein chemischer Vorgang. Buchner beobachtete beim Digerieren von frisch gefälltem Kadmiumoxydhydrat mit einer nicht überschüssigen Menge von Natriumsulfid die Bildung eines orangeroten Niederschlages, der sich bei der Analyse als Kadmiumoxysulfid erwies, dem Buchner die Formel:

$$CdSCd(OH)_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & & OH \\ Cd & \diagup & \\ & \diagdown & \\ & & S \\ & \diagup & \\ Cd & & \\ & \diagdown & \\ & & OH \end{matrix}$$

zuschrieb.

Er enthält 11,02% Schwefel.

Dieselbe Verbindung entsteht nach Buchner, wenn Schwefelnatriumlösung zu überschüssiger Kadmiumsalzlösung gegeben wird und scheint die erste Phase bei der Bildung von Kadmiumsulfid aus dem Oxydhydrat mittelst Schwefelnatrium usw. zu sein. Alle auf diese Weise erhaltenen orangeroten oder orangegelben Niederschläge gehen auf Zusatz von Schwefelnatrium nach kürzerer oder längerer Zeit in zweiter Phase in gelb über. Buchner hat für die Bildung des Kadmiumsulfides aus dem Oxydhydrat folgendes Schema aufgestellt:

$$1.\quad \begin{matrix} Cd\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown OH} \\ Cd\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown OH} \end{matrix} + Na_2S = \begin{matrix} Cd - OH \\ \diagdown \\ \quad S \\ \diagup \\ Cd - OH \end{matrix} + 2\,NaOH.$$

$$2.\quad \begin{matrix} Cd - OH \\ \diagdown \\ \quad S \\ \diagup \\ Cd - OH \end{matrix} + Na_2S = \begin{matrix} Cd - S \\ | \quad\ \ | \\ Cd - S \end{matrix} + 2\,NaOH.$$

Sämtliche mittelst Schwefelalkalien auf nassem Wege erhaltenen lasierenden Kadmiumgelb unterscheiden sich von den mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Farbstoffen dadurch, daß sie w a s s e r h a l t i g sind. Es ist höchst wahrscheinlich, daß hier das Wasser chemisch gebunden ist, da es bei 100° nicht entweicht. Diese Niederschläge entsprechen im lufttrockenen Zustande der Formel Cd (SH) (OH). Es scheint sich also das Kadmium gegen Schwefelalkalien wie ein Metall der Schwefelammongruppe zu verhalten. Dieses Sulfhydrat enthält 19,7 % Schwefel. Ein aus Kadmiumchlorid mittels überschüssigem Einfachschwefelnatrium erhaltenes lasierendes Kadmiumgelb enthielt 19,58 %. Ein bei Überschuß von Kadmiumchlorid hergestelltes 19,44 %. Diese beiden Präparate waren nach dem Fällen je 24 Stunden bis zur stärksten Aufhellung des Tones stehen gelassen. Bald nach der Fällung analysierte Niederschläge enthielten 17,3 bezw. 14,9 % Schwefel. Man kann also annehmen, daß bei der Bildung dieser Niederschläge das Oxysulfid von B u c h n e r die Vorstufe zu der des Sulfhydrates bildet. Aus Kadmiumoxydhydrat erhielt ich mittels überschüssigem Schwefelnatrium ein Präparat, dessen Schwefelgehalt 19,16 % betrug. Es scheint also der obige Reaktionsverlauf nicht ausschließlich nach dem Schema von B u c h n e r zu erfolgen. Weitere Studien dieser Reaktion, die in Gemeinschaft mit den Herren Dr. E. Scheller und E. Schenk begonnen wurden, werden nähere Aufschlüsse hierüber geben. Hier genügt es, zu konstatieren, daß die aus Kadmiumsalzen mittels Schwefelalkalien bei gewönhnlicher Temperatur hergestellten Niederschläge wasserhaltig, also chemisch verschieden von dem heutigen technisch reinen Kadmiumgelb des Handels sind. Es war zu erwarten, daß diese lasierenden Kadmiumgelb der Belichtung und den Atmosphärilien weniger Widerstand bieten würden als die ersteren. Diesbezüglich stellte schon B u c h n e r fest, daß das Kadmiumoxysulfid sehr lichtempfindlich ist. Zitronengelbe Aufstriche eines Gemenges von auf besondere Weise hergestelltem, sehr voluminösem, lasierendem Kadmiumgelb mit Zinkoxyd hatten sich nach dreimonatlicher Belichtung derart verändert, daß die beiden hellsten Töne verschwunden und die zwei tiefsten stark gebleicht waren. Das lasierende Kadmiumgelb ist also die am wenigsten dichte und licht-

unechteste gelbe Kadmiumfarbe. Die Nuancen dieser Farbstoffe legen den Gedanken nahe, sie an Stelle des so teuren Indischgelb in die Kunstmalerei einzuführen. Nach meinen Erfahrungen über ihr Verhalten im Lichte muß von diesem Versuche abgeraten werden. Übrigens ist auch die Darstellung dieser Farbstoffe in der Technik unangenehm, da das Auswaschen, d. h. die Entfernung der letzten Reste der Schwefelalkalien, deren Vorhandensein die Farbstoffe in Mischung mit Bleifarben unhaltbar machen würde, sehr unangenehm ist. Außerdem ist hier der öfter auftretende kolloidale Zustand dieses Kadmiumgelb (Prost, Belg. Acad. Bl. (3) 14, 312) sehr störend.

5. Kadmiumrot.

In neuester Zeit kam unter diesem Namen ein Farbstoff in den Handel, der von dem manchmal als Kadmiumrot bezeichneten tiefsten Kadmiumorange (Cadmium red): technisch reinem Kadmiumsulfid, bezüglich der chemischen Zusammensetzung verschieden ist. Der Farbstoff wird gegenwärtig in zwei verschiedenen Nuancen angeboten; als Kadmiumrot hell und dunkel. Man erkennt schon am Aussehen des Pulvers, daß dieser Farbstoff kein Kadmiumsulfid ist. Er bildet ein unscheinbares Pulver, etwa von der Farbe der roten Pozzuolanerde, das aber in Öl angerieben ein prächtiges Hochrot von der Nuance des hellen Zinnobers liefert, Hiernach schien in diesem Pulver ein Farbstoff von sehr kräftiger Nuance durch ein weißes Substrat verdünnt zu sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Die helle Sorte enthält ca. 76, die dunkle ca. 58% Spat. Dieser Farbstoff scheint den Zinnober ersetzen zu sollen, ist jedoch etwas braunstichiger als als dieser. Dagegen sind die Ausmischungen mit Weiß von jenen des Zinnobers nicht zu unterscheiden. Diese Marke des Kadmiumrot kann also tatsächlich als Zinnoberersatz dienen, falls, wie zu erwarten ist, seine Unveränderlichkeit im Lichte und seine Verträglichkeit in Mischung mit anderen Farben feststeht. Die chemische Untersuchung ergab, daß der Farbstoff des neuen Kadmiumrot Kadmiumsulfid und Kadmiumselenid enthält und zwar wahrscheinlich in chemischer Verbindung miteinander, da man seinen Ton nicht durch Mischung beider erhalten kann. Die Frage, ob der Zusatz von Spat zu dieser Farbe eine Fälschung bedeute oder nicht, ließ sich nur durch synthetische Versuche ermitteln. Diesbezüglich kann ich mitteilen, daß die gegenwärtige Nuance des Kadmiumrots, wie auch die von mir hergestellten tiefer roten ohne Zuhilfenahme irgend eines Substrates überhaupt nicht erhalten werden können. Der betreffende „Extraktfarbstoff" hat, wie ich mich überzeugte, einen Ton, der an den des Caput mortuum dunkel erinnert und technisch wertlos ist. Nur durch die feine Verteilung, welche er bei seiner Entstehung inmitten des Substrates erfährt im Zusammenhange mit dem geeigneten Mischungsverhältnis zwischen Kadmiumsulfid und -Selenid, wird die zinnoberrote Nuance dieses Farbstoffes erreicht. Der Spat (allgemein das Substrat) ist also ein integrierender Bestandteil dieses Farbstoffes; es liegt hier demnach keineswegs Fälschung vor. Kadmiumrot hell

und dunkel sind daher Substratfarbstoffe. Sie sind die interessantesten der neueren künstlichen mineralischen Farbstoffe. Es kann hier, wie kaum bei einem anderen die optische Wirkung des Bindemittels auf das Pigment studiert werden, die nicht nur in einer kolossalen Vertiefung, sondern auch starken Veränderung des Tonwertes des Farbpulvers besteht. Das Hochrot des jetzt fabrizierten Kadmiumrot ist, wie schon angedeutet, keineswegs die einzige Nuance, die man diesem Farbstoff geben kann, sondern wahrscheinlich zurzeit die gängigste. Wie ich mich überzeugte, läßt sich ein fast karminrotes Kadmiumrot herstellen. Die chemischen Eigenschaften des Kadmiumrot lassen auf eine noch weitgehendere Lichtechtheit schließen, als sie die dichteste Modifikation des technisch reinen Schwefelkadmiums besitzt. In die Wasserfarbentechnik dürfte sich das Kadmiumrot kaum einführen, da es hier infolge der geringen Menge und schwachen Lichtbrechung der Bindemittel keineswegs jenen feurigen Zinnoberton erreicht wie in Öl angerieben. Es hat hier etwa den Ton des Venetianischrot, in Verdünnung den der Pozzuolanerde. Der sehr hohe Preis der Ausgangsmaterialien wird kaum erlauben, diesem schönen Farbstoff außerhalb der Kunstmalerei Eingang zu verschaffen, obwohl seine Ausgiebigkeit eine große ist. Die Deckfähigkeit der gegenwärtig hergestellten Nuancen ist etwa 46 %, die des von mir hergestellten tiefroten Kadmiumrotes 68 % derjenigen des Karminzinnobers hell. Bei den Arbeiten über Kadmiumrot gab mir Herr Künstlerfarbenfabrikant Dr. Fiedler einige schätzenswerte Winke bezüglich seiner möglichen Zusammensetzung.

Die Substratfarben Kadmium zitron und hell mit weißen Kadmiumverbindungen als Unterlagen, sowie Kadmiumrot sind, wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, ebenso wie das Chromgelb zitron Farbstoffe, bei welchen der Konsument künftig nicht die Vornahme von betrügerischen Operationen bei ihrer Herstellung vermuten kann, ohne sich der Unkenntnis der Verhältnisse schuldig zu machen.

6. Neapelgelb.

Synonyma: Antimongelb. franz.: Jaune de Naples.; engl.: Naples yellow.

Nach Church kommen unter diesem Namen in England drei verschiedene Fabrikate in den Handel. 1. Eine Mischung von dunklem Kadmiumgelb mit Zinkweiß. 2. Das echte Neapelgelb, im wesentlichen aus antimonsaurem Blei bestehend. 3. Ein heller natürlicher Ocker. Als echtes Neapelgelb wird heutzutage nur der an zweiter Stelle genannte Farbstoff bezeichnet und in den Handel gebracht. Es wurde nach Church als Schmelzfarbe auf babylonischen Ziegeln gefunden. Neapelgelb wurde im Mittelalter in Italien unter dem Namen Giallolino vielfach verwendet. Nach Cennino soll es eine in der Nähe des Vesuv gewonnene vulkanische Erde gewesen sein. Ob diese Farbe zu den Ockern gehörte, oder eine ähnliche Zusammensetzung hatte wie das heutige Antimongelb, ist nicht ermittelt. Die älteste Vorschrift zur Herstellung dieser Farbe rührt von Passeri

(1758) her. (Munkert). Heutzutage wird sie meist dargestellt, indem man 3 Teile Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali) mit 6 Teilen Bleisalpeter und 14 Teilen Kochsalz langsam zum Schmelzen erhitzt (das Kochsalz dient als Flußmittel). Oder man mischt eine Antimonbleilegierung (Letternmetall ist eine solche) mit Salpeter und Kochsalz und röstet das Gemenge bei Rotglut. Man kann auch geröstetes Grauspießglanzerz mit Mennige und Zinkoxyd zusammen schmelzen. Im wesentlichen ist das Neapelgelb demnach antimonsaures Blei, dem je nach der Art der Darstellung Bleioxyd bezw. von der Anwendung des Kochsalzes herrührendes basisches Chlorblei (Mineralgelb) beigemischt sein kann. Auch mischt man häufig dem Schmelzgute Zinkoxyd oder Zinnoxyd bei, wodurch man hell- bis zitronengelbe Nuancen erhält. Im Handel kommen hauptsächlich zwei Sorten von Neapelgelb, das helle und das dunkle, vor.

Eigenschaften: Neapelgelb ist eine starke Deckfarbe und durchaus wetterbeständig. Die Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff ist etwas geringer wie bei Bleiweiß. Die Verfärbung geht an der Luft und bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd wieder zurück. Es wird von Säuren nur schwer angegriffen und ist mit allen haltbaren Farben mischbar. Neapelgelb darf wie viele andere helle Pigmente nicht in eisernen oder sonstigen Metallmörsern gerieben werden, da es sich hierbei durch Aufnahme von Metallteilchen grünlich färbt. Aus dieser Tatsache wurde der falsche Schluß gezogen, daß es nicht mit eisenhaltigen Farben gemischt werden dürfe. Es ist in allen Maltechniken anwendbar.

Als Ölfarbe gehört es zu den besten Trocknern und erfordert ca. 18 % Öl.

Erkennung: Von den Ockern unterscheidet sich das echte Neapelgelb dadurch, daß es bei Zusatz einer Lösung von Schwefelnatrium sofort schwarz gefärbt wird. Zur Identifizierung schmilzt man eine Probe der Farbe in einem Porzellantiegel mit Schwefel und Soda. Die von gebildetem Schwefelblei schwarz gefärbte Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das Schwefelblei durch Filtrieren entfernt. Setzt man zum Filtrate Salzsäure, so fällt ein roter Niederschlag von Antimonsulfid (Antimon-Zinnober). Hiermit ist bewiesen, daß das Neapelgelb die Metalle Blei und Antimon in chemischer Verbindung mit Sauerstoff enthält. Neapelgelb wird selten verfälscht. Bei den dunkleren Sorten kommen Zusätze von Chromrot vor; in einzelnen Fällen wurde auch Chromgelb oder Mineralgelb (Thurners Gelb) zur Fälschung verwendet. Diese Farbstoffe gehen beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vollkommen in Lösung. Das Vorkommen des letzteren im Neapelgelb bei Anwendung von Kochsalz kann nicht als Verfälschung qualifiziert werden.

7. Künstliche Ocker; Marsgelb, Eisengelb; künstliche rote Eisenfarben.

Die von George Field erfundenen gelben Eisenfarben, die unter dem Namen Marsgelb, Marsorange und Marspurpur in den

Handel kommen, sind Gemische der Oxydhydrate von Eisen und Aluminium bezw. Zink und werden gegenwärtig meist durch Fällung von Eisenvitriollösung mittels Zinkblechstreifen hergestellt. Durch Brennen bei verschiedenen Temperaturen werden verschiedene Nuancen erzielt. Diese Farben sind im ungebrannten Zustande naturgemäß weniger deckend als der natürliche Ocker, da ihnen das Substrat Tonerde fehlt. Sie werden zumeist in Frankreich fabriziert und kommen wegen der Herstellungskosten nur als Künstlerfarben in Anwendung. Das manchmal unter dem Namen Marsgelb vorkommende Sideringelb ist basisch chromsaures Eisenoxyd und besitzt weder ausgedehnte Anwendung noch besonders empfehlende Eigenschaften.

Tone und andere Materialien wie Gips usw. kommen hier nur als Verschnittmittel in Betracht. Schon im Altertume stellte man solche Farben dar (künstliche Rubrica). Die Darstellung des sog. Crocus martis war dem Araber Geber bekannt. Dieses durch Kalzination von Eisenvitriol erhaltene Eisenoxyd sowie der sog. Colchotar werden von Basilius Valentinus und Libavius erwähnt und sind identisch mit dem späteren Caput mortuum, welches ebenfalls als Nebenprodukt bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure aus Eisenvitriol erhalten wird. Unterwirft man den hierbei bleibenden Rückstand unter Zusatz wechselnder Mengen von Kochsalz einem nochmaligen Glühprozesse, so erhält man Produkte von verschiedener Dichte und von roter, brauner bis violetter Farbe. Letztere sind unter dem Namen Morellensalz bekannt. Eine andere Methode zur Gewinnung künstlicher roter Eisenfarben beruht auf der Verarbeitung der Schwefelkiesabbrände der Schwefelsäurefabriken. Dieselben bestehen im wesentlichen aus Eisenoxyd. Man läßt sie verwittern, laugt sie aus und verarbeitet sie durch Brennen, Schlämmen und Mahlen auf sog. Eisenmennige. Diese wird auch durch Kalzination von Eisenerzen wie Roteisenerz, Roteisenstein, Glaskopf, Blutstein (Hämatit), Eisenrahm, Eisenocker usw. erhalten. Das Englischrot wird durch Kalzination des Alaun- oder Vitriolschlammes und je nach der Höhe der Temperatur in verschiedenen Nuancen von gelbrot bis rein rot erhalten. Alle Sorten von Englischrot enthalten geringe Mengen basischer Sulfate; daneben etwas Kalk, Tonerde und Kieselsäure. Größere Mengen von Gips oder Kreide und Spat kommen als Zuschlag vor; manche Sorten von Englischrot enthalten bis zu 80 % Gips. Derartige Farben sind natürlich in Wasserfarbentechnik unbrauchbar, weil der Gips in kurzer Zeit fest wird. Nach neuesten Untersuchungen von Wöhler und Condrea[1]) sind die Farbtöne der künstlichen Eisenfarben abhängig von der Korngröße und durch Pulvern und Schlämmen veränderlich. Sämtliche durch Glühprozesse erhaltenen roten Eisenfarben sind in Mineralsäuren fast unlöslich und müssen zur Analyse durch Schmelzen mit Soda löslich gemacht werden. Diese beschränkt sich zumeist auf Ermittelung des Eisengehaltes und der Menge der Sulfate; ev. auf Bestimmung der Zuschläge (Gips, Kreide usw.). Die durch Kalzination von Kies-

[1]) Techn. Mitt. f. Malerei XXIV (1908), S. 214.

abbränden erhaltenen Eisenfarben enthalten oft Kupferoxyd aus den Pyriten.

Sämtliche neuen künstlichen Eisenfarben sind permanent und mischbar mit anderen Pigmenten und in allen Maltechniken verwendbar. Sie verbrauchen ca. 50—60 % Öl. Die schwereren dichteren Sorten, wie Caput mortuum, setzen das Öl leicht ab. Die Trockenfähigkeit ist gut.

8. Künstlicher Zinnober.

Die Darstellung des künstlichen Zinnobers geschieht entweder auf nassem oder auf trockenem Wege. Das erstere Verfahren ist das ältere und wurde in China schon im Mittelalter angewandt. Das nasse Verfahren wurde zuerst von Gottfried Schulz im Jahre 1687 mitgeteilt und wird heutzutage hauptsächlich in Deutschland ausgeführt. Nach ersterem wird gepulverter Schwefel im Überschusse mit Quecksilber in rotierenden Trommeln aus Ulmenholz gemischt. Hierbei findet zunächst nur mechanische Mischung des Quecksilbers mit dem Schwefel statt. Das so erhaltene dunkelgraue Produkt heißt der Mohr. Dieser wird in eisernen Kolben mit Helm erhitzt, wobei die chemische Vereinigung von Schwefel und Quecksilber stattfindet. Das Produkt ist das schwarze Schwefelquecksilber. Durch Verstärkung der Feuerung kommt dann der Zinnober zum Sublimieren und setzt sich in den Vorlagen als Stückzinnober oder kristallisierter Zinnober an. Er hat dunkelviolette Farbe und wird erst durch das Mahlen rot. Dieses geschieht unter Wasser, nachdem der rohe Zinnober vorher gepulvert und durch Auskochen mit Potaschenlauge vom mechanisch beigemengten freien Schwefel sorgfältigst befreit ist. Der Ton des fertigen Zinnobers hängt von der Konzentration und Temperatur der Lauge und der Feinheit der Mahlung ab. Alle auf trockenem Wege hergestellten Zinnober, unter denen der ursprüngliche und echte chinesische Zinnober der schönste ist, sind dunkler als die hellen, auf nassem Wege hergestellten deutschen Zinnober.

Beim nassem oder deutschen Verfahren der Herstellung von Zinnober erwärmt man die Mischung von Schwefelblumen und Quecksilber oder auch gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber mit Pottaschelösung, Kalilauge oder Schwefelkalium längere Zeit auf eine 40—60° nicht überschreitende Temperatur. Das anfangs gebildete oder schon vorhandene schwarze Schwefelquecksilber geht dann sehr langsam über braun und violettbraun in die feurig rote kristallinische Modifikation über. Die Farbe des fertigen Zinnobers ist auch hier abhängig von der Art, Konzentration und Temperatur der Lauge und von der Dauer der Einwirkung. Der helle und voluminöse Karminzinnober erfordert niedrigere Temperatur als der dunklere Patentzinnober usw. Jede Fabrik hat ihr im wesentlichen auf diesen Unterschieden beruhendes Geheimnis bezüglich der Herstellung der verschiedenen Nuancen des auf nassem Wege hergestellten Zinnobers von den hell mennigeroten zu feurigen karmin- und tief violettroten Marken.

Die Reinigung geschieht auch hier durch Digerieren mit Alkalilauge zur Entfernung des mechanisch beigemengten Schwefels und nachheriges Aussüßen mit Wasser. Reiner künstlicher Zinnober darf weder freien Schwefel noch Schwefelalkali enthalten. Leider entsprechen nicht alle käuflichen Zinnobersorten und zwar besonders die hellsten und feurigsten dieser Bedingung. Man prüft einen Zinnober auf Abwesenheit dieser Beimengungen, indem man ihn mit Kali- oder Natronlauge auskocht und filtriert. Ist das Filtrat gelb gefärbt, so enthielt er freien Schwefel. Der Beweis wird durch Zusatz von Bleizuckerlösung zum Filtrate geliefert, wobei ein schwarzer Niederschlag oder bei geringen Mengen von Schwefel eine braune Färbung entsteht. (Über die Schädlichkeit dieser Beimengung vgl. 9. Kap. unverträgliche Farbstoffmischungen.)

Die häufig vorkommende Angabe, unter Karminzinnober sei ein mit fein geschlämmtem Eisenoxyd versetzter Zinnober zu verstehen, ist unzutreffend. Dieser Name ist reine Nuancebezeichnung und deutet auch nicht eine Beimengung von Karmin an.

Die Frage der Identität des künstlichen und natürlichen Zinnobers beantwortet sich unter der Voraussetzung der technischen Reinheit beider dahin, daß ein chemischer Unterschied nicht besteht. Dagegen ist bekannt, daß nicht alle künstlichen Sorten sich physikalisch also maltechnisch ebenso verhalten wie der natürliche Zinnober. Die auf nassem Wege hergestellten Sorten sind im allgemeinen weniger lichtbeständig als die auf trockenem Wege erhaltenen. Doch gibt es auch bei ersteren relativ lichtechte Sorten. Außerdem wurde bei diesen in einigen Fällen das Zurückgehen der Schwärzung im Dunkeln bemerkt.

Zinnober verbraucht infolge seines hohen spez. Gewichtes wenig Öl und gehört zu den schlechten Trocknern. Außerdem sondert er sich aus gleicher Ursache leicht in den Tuben vom Öl ab.

Die folgende Tabelle zeigt die Lichtbeständigkeit einiger auf nassem Wege hergestellter künstlicher Zinnober gegenüber einem natürlichen oder Bergzinnober.

Name	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität des Nachdunkelns	Änderung des Tones in
Karminzinnober I.	Juni – Juli	18 Tage	unverändert	—
Karminzinnober II.	„ „	18 „	stark nachgedunkelt (bleibend)	schwärzlich
Patentzinnober	April Mai	36 „	stark nachgedunkelt (bleibend)	„
Karminzinnober III.	April—Juni	73 „	ziemlich stark nachgedunkelt (bleibend)	„
Karminzinnober IV.	Juni—Juli	18 „	unverändert	—
Karminzinnober IV.	Juni—Aug.	58 „	deutlich nachgedunkelt. — Dann im Dunkeln aufbewahrt wieder hell	schwärzlich
Bergzinnober	Sept.—Nov.	53 „	keine Veränderung	—

Es wurde schon erwähnt, daß man heutzutage unter dem Namen Bergzinnober kaum mehr natürlichen Zinnober erhält. Es ist also hier die Herkunftsbezeichnung in eine Qualitätsbezeichnung übergegangen.

9. Künstliches Ultramarin[1].

Synonyma: Lasurblau, Azurblau; franz.: Outremer; engl.: Ultramarine.

Das künstliche Ultramarin ist wie das Kadmiumgelb eine Errungenschaft der neueren Chemie. Die Anregung zum Versuche seiner Darstellung wurde durch die chemische Untersuchung des Lasursteinblaus von Désormes und Clément i. J. 1806, sowie die Auffindung blauer Massen im Mauerwerk von Sodaöfen gegeben. Hierüber berichtet schon Göthe i. J. 1787. Diese Farben wurden schon damals gelegentlich an Stelle des natürlichen Ultramarins verwendet. Im J. 1814 wies Tessaërt in St. Germain durch eine chemische Untersuchung ihre große Ähnlichkeit mit dem natürlichen Ultramarin nach und fand u. a., daß sie wie dieses von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt werden. Im J. 1824 setzte die Société d'Encouragement in Paris einen Preis auf die Ermittelung eines wohlfeilen Verfahrens zur Bereitung von künstlichem Ultramarin aus, welches dem Lasursteinblau vollkommen ähnlich sein und zu 300 Frcs. pro Kilo geliefert werden sollte. Dieser Preis wurde i. J. 1828 an J. B. Guimet in Toulouse vergeben. Im gleichen Jahre veröffentlichte der deutsche Chemiker Gmelin in Heidelberg sein unabhängig von ersterem gefundenes Verfahren zur fabrikatorischen Darstellung von Ultramarin. Erst 1891 wurde bekannt, daß F. A. Köttig schon i. J. 1828 in der Meißener kgl. Porzellanfabrik nach einem technisch vollkommen durchgearbeiteten Verfahren künstliches Ultramarin fabrizierte. Es gebührt also ihm die Priorität an dieser Erfindung. Nach R. Wagner soll übrigens schon i. J. 1819 W. von Fuchs, Professor der Chemie in Landshut, diese Farbe künstlich dargestellt haben. 1836 entstand die Ultramarinfabrik von Leverkus in Wermelskirchen und 1887 die von Leykauf in Nürnberg. Die seither in Deutschland noch gegründeten Fabriken wurden i. J. 1890 zu einer Aktiengesellschaft unter dem Namen „Vereinigte Ultramarinfabriken vorm. Leverkus, Zeltner & Kons." vereinigt und fabrizieren jährlich ca. 7000 Tonnen künstlichen Ultramarin.

Die Rohmaterialien zur Darstellung des künstlichen Ultramarins sind: Porzellanton (Kaolin), Soda bezw. Glaubersalz (Natriumsulfat), Schwefel und Kohle. Je nachdem man Soda oder Glaubersalz anwendet, heißen die Produkte Soda- oder Sulfatultramarin. Das Gemenge dieser Stoffe wird in verschlossenen Tiegeln zur Rotglut erhitzt. Hierbei entsteht zunächst eine rein weiße Masse, das weiße Ultramarin, die sich bald grün färbt (grünes Ultramarin). Dieses

[1]) Vgl. A. Eibner: Über Ultramarin: Techn. Mitt. f. Malerei XXIII (1907), S. 270.

wird gewaschen, gesiebt und dann mit Schwefel gemengt, unter Luftzutritt erhitzt, wobei es in blaues Ultramarin übergeht. Dieses wird dann gepulvert, ausgelaugt und getrocknet. Es werden hauptsächlich zwei Sorten von künstlichem Ultramarinblau hergestellt, die sich nur durch die Mengenverhältnisse der Bestandteile unterscheiden: kieselsäurearme und kieselsäurereiche Ultramarine. Beide enthalten zwar genau dieselben Bestandteile wie das Lasursteinblau, nämlich Kieselsäure, Tonerde, Natron und Schwefel; da aber die Konstitution der künstlichen Ultramarine ebensowenig feststeht, wie die des natürlichen, so kann zurzeit nicht behauptet werden, daß die Kunstprodukte vollkommen identisch mit diesem sind. In der Tat wird vielfach behauptet, daß das Lasursteinblau ausgiebiger und von feinerer Wirkung sei (Roland). (Vgl. hierüber die Einleitung zum Abschnitt: Künstliche anorganische Pigmente.)

Gegen freie Säuren (Salzsäure, Essigsäure usw.) verhalten sich alle künstlichen Ultramarine wie das Lasursteinblau. Sie werden außerdem beim Kochen mit gewissen Salzlösungen wie Alaun je nach der Herstellungsart verschieden rasch unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die kieselsäurereichen und Sodaultramarine erweisen sich hierbei beständiger als die Sulfatultramarine. Neuerdings wurde bekannt, daß manche Ultramarine schon beim Erwärmen mit Bleizucker sich grau bis schwärzlich färben (Kleemann). Diese Erscheinung beruht auf der Abspaltung von Essigsäure aus dem Bleizucker, die dann aus dem Ultramarin Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher schwarzes Schwefelblei bildet. Daher verfärben sich Gemische von bleizuckerhaltigem Bleiweiß mit Ultramarin (Kleemann). (Näheres hierüber im 9. Kapitel.)

Die sogen. Ultramarinkrankheit, d. h. ein allmähliches Blind- und Hellwerden des Ultramarins als Ölfarbe tritt nach Pettenkofer auch bei Grünerde, wie überhaupt bei stark tonhaltigen Farben auf, welche wie die Tone viel Wasser auf ihrer Oberfläche kondensieren und so die betr. Bildstelle relativ feucht machen. Sie macht daher bei Temperaturschwankungen einen stärkeren Wechsel zwischen Feucht- und Trockensein durch als andere Teile des Bildes. Daher ist hier die Verwitterung des Bindemittels am größten und es tritt viel rascher das Blindwerden ein. Nach dieser Auffassung ist also beim Blindwerden des Ultramarins durch die Ultramarinkrankheit lediglich das Bindemittel und nicht der Farbstoff beteiligt. Daß diese Auffassung wenigstens der Hauptsache nach richtig ist, geht daraus hervor, daß Pettenkofer die Ultramarinkrankheit lediglich durch abwechselnde Behandlung der betr. Stellen mit Alkohol und Kopaivabalsam heilen, d. h. die blaue Farbe wieder in die Erscheinung treten lassen konnte[1]). Sie konnte also nicht zerstört sein. Abweichend hiervon führt Roland die Ultramarinkrankheit auf oberflächliche chemische Zersetzung des Farbstoffes zurück. Es dürften hier wohl beide Prozesse je nach Zeit und den Umständeu zusammenkommen bezw. in dem einen Falle der eine, im anderen der andere

---

[1]) Vgl. Pettenhofers Regenerativverfahren, 34. Kap.

überwiegen. Keinesfalls handelt es sich hierbei um völlige Zerstörung der Substanz Ultramarin.

Reines künstliches Ultramarin gibt an Wasser nichts ab. Die häufig auch in maltechnischen Büchern vorkommende Angabe, es enthalte Schwefelnatrium[1]), ist unzutreffend, da dieses sich durch Wasser entfernen ließe. Es sind vielmehr Schwefel und Natrium mit den übrigen Bestandteilen des Ultramarins, Aluminium, Silizium und Sauerstoff chemisch derart gebunden, daß Schwefelnatrium als solches weder vorhanden ist, noch durch Wasser aus dem Farbstoff gebildet wird. Ultramarin darf sogar absolut kein freies Schwefelnatrium enthalten, da es sich sonst in Mischung mit Bleiweiß usw. schwärzen würde.

Zur Erzielung hellerer Nuancen wird Ultramarin häufig mit Gips, Kreide und Ton verschnitten. Erstere Sorten erkennt man leicht daran, daß sie an kochendes Wasser Gips abgeben, der in bekannter Weise nachgewiesen wird. (Siehe Gips 6. Kap., Ziff. 2.) Letztere dadurch, daß die mit Salzsäure zersetzte Farbe beim Erwärmen mit Kalilauge einen Rückstand hinterläßt.

Manchmal wird den mit Weiß verschnittenen Ultramarinen zur Vertiefung des Tones Glyzerin oder Sirup beigemischt. Solche Sorten können u. a. nicht als beständig gegen Bleiweiß betrachtet werden.

Das grüne Ultramarin, sowie die aus dem blauen durch Einwirkung von Salzsäuregas, Chlor usw. erhältlichen violetten und roten Ultramarine zeigen die allgemeinen Eigenschaften der blauen Farbe und werden zumeist als Anstrichfarben verwendet. Für Künstlerzwecke kommen nur die reinsten unverschnittenen Farben in Betracht.

Der Ton des Ultramarins hängt von der Darstellungsart ab. Es gibt rotstichige und solche, deren Farbe dem Spektralblau näher kommt. Bei künstlicher Beleuchtung verliert Ultramarin viel an Feuer. Es ist erwiesen, daß die besten künstlichen Ultramarine durchaus lichtbeständig sind. Da sie auch gegen Alkalien undifferent sind, so sind sie in allen Maltechniken verwendbar[2]). Über ihre Mischbarkeit mit Bleifarben wird im mehrfach erwähnten 9. Kapitel über Farbenmischungen näheres ausgeführt. Daß das allmähliche Ausblaßen von Ultramarin auf Wandmalereien im Freien auf Einwirkung von schwefliger Säure aus den Steinkohlenfeuerungen zurückzuführen ist, wurde schon erwähnt. In Öl besitzen die Ultramarine sehr dunklen Ton und verlangen ca. 50% Öl. Die Trockenfähigkeit ist gut.

10. Kobaltblau.

Synonyma: Kobaltultramarin, Azurblau, Kaiserblau, Leithners Blau, Leydener Blau, Gahns Ultramarin, Thénardblau; franz.: Bleu Thénard; engl.: Cobalt blue.

---

[1]) Vgl. die Abhandlung: A. Eibner: Über Ultramarin. Techn. Mitt. f. Malerei, XXIII (1907), S. 270.

[2]) Nach A. W. Keim bildet Ultramarin im Kalke ein Kalksilikat und verändert dadurch mit der Zeit den Ton.

Eine blaue kobalthaltige Farbe wurde zuerst von Jos. Leithner in der k. k. Porzellanfabrik in Wien im Jahre 1795 durch Glühen von reiner Tonerde mit salpetersaurem Kobalt hergestellt und unter dem Namen Leithner Blau (fälschlich Leydener Blau) in den Handel gebracht. Die im Jahre 1804 von Thénard hergestellte mit dem Namen Kobaltblau bezeichnete blaue Farbe wurde durch Glühen von Tonerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul erhalten (Munkert)[1]. Seit dem Jahre 1824 wird Kobaltblau hauptsächlich in den sächsischen Blaufarbewerken in Clausthal hergestellt. Es stellt eine chemische Verbindung von Kobaltoxydul mit Tonerde (Kobaltaluminat) gemischt mit Tonerde dar und zeichnet sich durch den dem Spektralblau sehr nahe kommenden Ton aus. Neuerdings erzielt man diesen Ton am meisten durch Zusatz von Zinkoxyd bei der Darstellung von Kobaltblau. Die nur mittels Tonerde hergestellten Sorten sind rotstichig. Die bei der Darstellung von Kobaltblau verwendete Tonerde muß frei von Eisen sein, da sonst kein reines Blau erzielt wird. Im Kobaltblau ist das Kobaltoxyd das färbende Prinzip, indem es mit dem weißen Tone eine ähnliche blau gefärbte Verbindung bildet wie mit geschmolzenem Borax oder mit Glasflüssen (Kobaltgläser). Die Menge des färbenden Stoffes ist im Kobaltblau sehr gering (ca. 2%). Es ist also ebenso wie seine Abarten Cölinblau usw. ähnlich dem Ultramarin und den Ockern kein einheitlicher Farbstoff wie etwa Zinnober, sondern ein durch ein färbendes Prinzip gefärbter weißer Stoff. Es gehört also in die Klasse der Substratfarbstoffe. Da der Farbstoff im Kobaltblau den halbdeckenden Ton zur Unterlage hat, so ist dieses eine schwach deckende Farbe, während Smalte, die im wesentlichen ein blau gefärbtes Glas ist, naturgemäß Lasurfarbe ist.

Kobaltblau ist durchaus permanent und mit anderen Farben mischbar. Es ist widerstandsfähig gegen verdünnte Säuren und Laugen und daher in jeder Maltechnik verwendbar. Je nach der Art der Darstellung erhält man helle und dunklere Sorten von Kobaltblau. Sein Ton ist stets heller und reiner blau bezw. grünstichiger als der des Ultramarin. In Öl wirkt es je nach der Dicke des Auftrages lasierend oder annähernd deckend. Es verlangt bis zu 140% Öl und trocknet gut. Es wird auch vielfach in der Keramik verwendet.

Verwandt mit dem Kobaltblau ist das Cölinblau oder Cöruleum, in welchem Zinnoxyd die Stelle der Tonerde vertritt. Es ist grünstichiger als erstere, verändert den Ton im Lampenlichte nicht und wird in der Ölmalerei und Keramik verwendet. Das in neuerer Zeit im Handel erscheinende Grünblauoxyd ist durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd Tonerde und Kobaltoxydul hergestellt und ebenfalls permanent.

---

[1]) Nach L. Vanius u. H. Wagner soll das Kobaltblau zuerst von Wenzel in Freiburg und Gahn in Falun entdeckt sein und am besten aus Ammoniakalaun und Kobaltsulfat im Verhältnis von 25 : 2,5 Teilen unter Zusatz von je 0,3 Teilen Magnesum-, Zink- und Bleisulfat und viertelstündigem Glühen im Rößlerofen hergestellt werden. (Farbenzeitung 1908, S. 1045.)

Diese beiden Farbstoffe besitzen infolge des größeren Lichtbrechungsvermögens ihrer Substrate größere Deckfähigkeit als das Kobaltblau.

11. Kobaltviolett.

Es besteht Mangel an haltbaren violetten Strichfarben. Die leider heutzutage auch in der Malerei vielfach verwendeten Teerfarblacke wie Methylviolett und Magenta sind so lichtschwach, daß ihre Anwendung bei Arbeiten von einiger Bedeutung nicht in Frage kommt. Andererseits läßt sich ein brauchbares der Spektralfarbe nahe kommendes Violett nicht etwa aus Zinnober, Chromrot oder den Eisenoxydfarben und einem Blau mischen, sondern nur aus Karmin oder etwa Krapp mit Pariser- bezw. Kobaltblau. Unter diesen Farbstoffen ist aber bekanntlich der Karmin äußerst lichtschwach. Es war daher wünschenswert, ein reines Violett von hinreichender Lichtechtheit zu besitzen. Eine solche Farbe ist das von Salvetat im Jahre 1859 eingeführte Kobaltviolett. Mischt man Lösungen eines Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron, so fällt ein rosenroter Niederschlag von wasserhaltigem phosphorsaurem Kobaltoxydul, der beim Schmelzen Wasser verliert und eine violette Farbe annimmt. Die Schmelze wird zerkleinert und gemahlen und bildet dann das Kobaltviolett. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es wasserfreies phosphorsaures Kobaltoxydul. Diese Farbe hat fast denselben Ton wie Methylviolett oder Magenta und ist als anorganische Farbe an sich weit beständiger als diese. Die Versuche über Lichtechtheit und Mischbarkeit ergaben, daß das Kobaltviolett durchaus permanent und in Mischung mit anderen Farben verwendbar ist. Das Kobaltviolett ist Halblasurfarbe, in allen Maltechniken anwendbar und wird auch in der Porzellanmalerei verwendet.

Vom Kobaltviolett verschieden ist das von Gentele eingeführte arsenigsaure Kobaltoxydul eine zart rosaviolette Farbe, welche im Tone und der Zusammensetzung dem Minerale Kobaltblüte gleicht. Sie ist im Kalke nicht beständig und giftig. Man erkennt und unterscheidet sie vom phosphorsauren Kobaltoxydul oder echten Kobaltviolett dadurch, daß sie beim Erhitzen auf Holzkohle einen weißen charakteristisch nach Knoblauch riechenden Rauch von Arsen abgibt, während ersteres hierbei nur schmilzt und sich nicht weiter verändert. Diese Farbe findet sich unter dem Namen Kobaltviolett hell im Handel.

Über ein neuerdings im Handel vorkommendes mineralisches Violett s. 8. Kap., Nichtnormalfarben Ziff. 18.

12. Kobaltgrün.

Synonyma: Rinmanns Grün, Zinkgrün.

Unter den nicht durch Mischung aus Blau und Gelb entstandenen grünen Grundfarben nimmt das Kobaltgrün in der Kunstmalerei eine bedeutende Stellung ein. Es ist dem Kobaltblau nahe verwandt, da seine Farbe ebenfalls durch Kobaltoxydul hervorgerufen ist. Die Stelle

der Tonerde in ersterem vertritt jedoch hier das Zinkoxyd. Das Kobaltgrün ist also wesentlich eine chemische Verbindung von Kobaltoxydul mit Zinkoxyd (Kobaltzinkat). Es wurde zu Ende des 18. Jahrhunderts von dem schwedischen Chemiker *Rinmann* dargestellt. Man mischt entweder die Oxydhydrate beider Metalle, trocknet und glüht sie, oder verfährt ähnlich wie bei der neueren Darstellung des Kobaltblaus, indem man Zinkweiß und phosphorsaures Kobaltoxydul mischt und glüht.

Je nach den Mengenverhältnissen der Bestandteile und der angewandten Temperatur erhält man das Kobaltgrün in Nuancen von grasgrün bis lauchgrün. Die Lichtbeständigkeit ist unbeschränkt. Gegen chemische Reagentien ist es weniger beständig als das Kobaltblau. In konz. Salzsäure löst es sich beim Erwärmen mit *rosenroter* Farbe und läßt sich hierdurch leicht von den grünen Mischfarben unterscheiden. Die dunkleren und gelbstichigen Sorten färben Kalilauge beim Erwärmen blau. Kobaltgrün ist in allen Maltechniken verwendbar, wird jedoch wegen der hohen Herstellungskosten in unverschnittenem Zustande meist nur in der Kunstmalerei verwendet. Es besitzt mittlere Deckkraft, erfordert mäßig viel Öl und trocknet gut.

Die Grundfarbe *Kobaltgrün* kommt manchmal unter dem Namen *Zinkgrün* in den Handel. Letztere Bezeichnung ist irreführend, da man unter Zinkgrün allgemein eine *Mischfarbe* aus Zinkgelb und Pariserblau versteht.

13. Chromoxydgrün.

Das Metall Chrom, welches in der Natur in Verbindung mit Eisenoxydul als Chromoxyd in dem Minerale Chromeisenstein vorkommt, hat wie das Eisen die Eigenschaft als mehrwertiges Element, zwei durch ihren Sauerstoffgehalt verschiedene Oxyde zu bilden, das Chromoxyd Cr_2O_3, welches grün und das Chromsäureanhydrid CrO_3, welches rot gefärbt ist. Von beiden Oxyden leiten sich in ähnlicher Weise wie vom Eisenoxydul und Eisenoxyd zwei Reihen von Malerfarben ab, nämlich vom

Chromoxyd Cr_2O_3,	vom *Chromsäureanhydrid* CrO_3
die Grundfarben: Chromoxydgrün, und die Verschnittfarben: Permanentgrün, und Viktoriagrün.	die gelben und roten Grundfarben: Chromgelb, Chromrot, Zinkgelb, Barytgelb, gelber Ultramarin und Strontiumgelb.

Die Chromsäure und ihre Salze die Chromate (chromsaures Kali, doppelchromsaures Kali), sind relativ unbeständig und werden leicht reduziert, d. h. eines Teiles ihres Sauerstoffgehaltes beraubt. Hierdurch gehen sie in das *beständige* Chromoxyd bezw. in dessen Salze über, die wie dieses grün gefärbt sind. Hieraus folgt, daß die grünen Chromfarben zu den beständigen, die gelben Chromfarben zu den weniger beständigen Pigmenten gehören.

Die Darstellung der Chromoxydgrüne erfolgt durch Reduktion

von chromsauren Salzen. Man kennt zwei Arten von grünen Chromoxydfarben, das Chromoxydgrün deckend und das Chromoxydgrün lasierend oder Guignetsgrün. Erhitzt man ein Gemenge von gepulvertem doppelchromsaurem Kali und Schwefel, so entzündet es sich und verwandelt sich unter Aufblähen in eine grüne Masse, die nach dem Erkalten mit Wasser zur Entfernung der Kalisalze ausgekocht und getrocknet ein mattgrünes Pulver ergibt, das ev. noch von beigemengtem Schwefel zu befreien ist. Das so erhaltene **deckende Chromoxydgrün** ist reines Chromoxyd und entspricht der Fomel Cr_2O_3. Es besitzt eine matte, ins Graue ziehende, an Grünerde erinnernde Farbe, ist gegen Säuren, Alkalien und Schwefelwasserstoff indifferent und daher eine vollkommen lichtechte, permanente und mit allen anderen Pigmenten mischbare, in allen Maltechniken verwertbare Farbe. Der Ölverbrauch beträgt etwa 30%; die Trockenfähigkeit ist gut. Es wird wegen seiner wenig brillanten Farbe in der Kunstmalerei weniger verwendet als das.

Chromoxdgrün lasierend oder feurig. Diese Farbe, nach ihrem Erfinder auch Guignetsgrün genannt ist zum Unterschiede vom Chromoxydgrün deckend der Hauptsache nach ein wasserhaltiges Chromoxyd, (Chromtetrahydrat). Es wird durch Erhitzen von doppelchromsaurem Kali mit Borsäure auf dunkle Rotglut und Auskochen der erkalteten Schmelze mit Wasser erhalten. Hierdurch wird das ursprünlich entstandene borsaure Chromoxyd theoretisch unter Abscheidung der Borsäure und Bildung eines wasserärmeren Chromoxydhydrates $Cr_2O(OH)_4$ zerlegt. Erstere wird durch Auswaschen entfernt. Die Mehrzahl der so hergestellten feurigen Chomoxydgrüne enthalten indes geringe Mengen von Borsäure in chemischer Bindung mit Chromoxyd, von nicht völliger Zerlegung des Borates herrührend. Das Guignetsgrün unterscheidet sich zunächst von dem durch Schmelzen von Bichromat mit Schwefel erhaltenen Grün durch die reine und feurige Nuance. Daß diese Farbe ferner lasierend ist, erklärt sich aus ihrem Wassergehalt. Sie ist das feurigste und schönste anorganische Grünpigment, das man kennt. Es ist wie das matte und deckende Chromoxydgrün beständig gegen Säuren, Alkalien und Schwefelwasserstoff, sowie lichtbeständig und kann daher mit allen anderen Farben gemischt und in allen Maltechniken verwendet werden. Sein hoher Preis erlaubt indessen nur die Anwendung in der Kunstmalerei. In England wird es unter dem Namen Viridian viel in der Aquarellmalerei verwendet. Als Ölfarbe braucht es ca. 100% Öl und trocknet ziemlich rasch. Beim Glühen verliert es Wasser und geht in das Chromoxydgrün deckend über.

Um diese dauerhafte, schöne und permanente Farbe für die Zwecke der Dekorationsmalerei und andere Verwendungen, wobei der Preis der unverschnittenen Ware nicht bezahlt wird, verwendbar zu machen, wird es mit Spat und anderen Weißpigmenten verschnitten. Es verliert dabei naturgemäß von seinem Charakter als Lasurfarbe. Diese Verschnittfarben sind unter dem Namen **Permanentgrüne** bekannt. Viktoriagrüne sind Permanentgrüne mit wechselnden Mengen von Zinkgelb als gelbfärbendem Zuschlag. Diese Farben sind

naturgemäß haltbarer als die betr. hellen Sorten von verschnittenem Chromgrün.

Bezüglich der Nomenklatur der Chromoxydfarben ist noch zu erwähnen, daß man unter Chromoxydgrünen nur diejenigen Grundfarben bezw. Verschnittfarben versteht, welche Chromoxyd oder Chromtetroxyd sind oder enthalten, daß man dagegen unter den später zu behandelnden „Chromgrünen" stets Mischfarben aus Chromgelb und Pariserblau versteht.

14. Künstliche Schwarzpigmente (Kohlenstoffarben).

Diese bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff der durch Erhitzung organischer Verbindungen unter Luftabschluß oder überhaupt durch unvollständige Verbrennung dieser Stoffe entsteht. Die Kohlenstoffarben sind je nach der Art der Rohstoffe und der Darstellung reiner Kohlenstoff oder mit mineralischen Bestandteilen gemengt. Das reinste künstliche Schwarzpigment ist das Lampenschwarz, welches beim Verbrennen von Ölen unter beschränktem Luftzutritt entsteht. Von teerigen Bestandteilen wird es durch Glühen unter Luftabschluß befreit. Dieses Schwarz verbrennt ohne Rückstand, ist also reiner Kohlenstoff. Die durch Verkohlen von Hölzern (Lindenholz, Weinreben bezw. Weinhefe) erhaltenen Farben, die unter den Namen Rebenschwarz[1]), Kernschwarz, Frankfurter- und Pariserschwarz in den Handel kommen, hinterlassen beim Verbrennen kalk- und kalihaltige Asche. Beinschwarz (Elfenbeinschwarz) wird erhalten durch Verkohlen von Knochen (Elfenbein) unter Luftabschluß. Es enthält bis zu 80 % Asche, die aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk besteht. Beinschwarz wird von Rebenschwarz und den schwarzen Farben aus Hölzern unterschieden, indem man es mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme auszieht und die Lösung mit molybdänsaurem Ammon erhitzt. Es entsteht sodann ein starker gelber kristallinischer Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon und charakterisiert die untersuchte Farbe als aus Knochen hergestellt.

Die Kohlenstoffarben gehören bekanntlich zu den besten Deckfarben. Die große Deckfähigkeit des Kohlenstoffes in der vorliegenden Form ist begründet in seiner fast totalen Absorption des Lichtes. Es wirken daher die bis zu 80 % Asche enthaltenden Sorten des Beinschwarz noch gut deckend.

Das Elfenbeinschwarz (Elephantinum) soll schon Apelles verwendet haben. Das Rebenschwarz war im Altertum unter dem Namen Tryginon bekannt. Die künstlichen Schwarzpigmente verbrauchen viel Öl (ca. 100 %) und sind naturgemäß sehr schlechte Trockner, weshalb sie meist mit Firnis angerieben werden.

---

[1]) Das aus Weinreben etc. hergestellte Schwarz kommt nur noch selten im Handel vor; dafür ein „Rabenschwarz" genanntes Pigment.

15. Pariserblau.

Fe_7Cy_{18}; Ferrocyaneisen.

Synonyma: Stahlblau, Miloriblau, Ölblau, Chinesischblau, Wasserblau.

Namen von Abarten und Beisorten: Berlinerblau, Antwerpnerblau, Preußischblau, Sächsischblau, Erlanger-, Zwickauerblau, Braunschweigerblau, Neublau, Waschblau, Raymondsblau, Louisenblau.

Franz.: Bleu de Paris, de Prusse; engl.: Prussian blue, Berlin blue.

Da dieses Pigment nicht zu den nur aus mineralischen Bestandteilen bestehenden haltbaren Farbstoffen gehört, sondern seiner chemischen Zusammensetzung nach sich den organischen Farblacken nähert, so wird es am Schlusse der Besprechung der Normalfarben aufgeführt. Das Pariserblau enthält als mineralische Bestandteile Eisen in seinen beiden Oxydationsstufen als Oxydul- und Oxydverbindung und als organischen Bestandteil die Verbindung Cyan (CN), welche außerdem auch in der Blausäure, im Cyankalium und im gelben und roten Blutlaugensalz vorkommt und aus Kohlenstoff und Sticktoff besteht.

Das Pariserblau wurde im Jahre 1704 von dem Chemiker Diesbach in Berlin entdeckt und Berlinerblau genannt. Diese Bezeichnung hat heutzutage nur wissenschaftliche Bedeutung. Der Handelsname für den reinen Farbstoff ist jetzt Pariserblau. Man erhält es u. a., wenn man zu einer wässerigen Lösung des gelben Blutlaugensalzes (Ferrocyankalium) Eisenchlorid setzt, als tiefblauen in Wasser unlöslichen Niederschlag. Die Vorschriften zur Herstellung des technischen Pariserblaus sind zahlreich und sollen hier übergangen werden. Man unterscheidet in der Technik zwischen Pariserblau mit Ultramarinton (Stahlblau), solchem mit Indigoton und Blau mit Rotstich. Das erste wird zur Herstellung von Zinkgrün, das zweite im Lithographendruck und das dritte für Chromgrün verwendet.

Das reine Pariserblau kommt als Stahlblau in kubischen Stücken in den Handel und ist durch den charakteristischen Kupferglanz an der Oberfläche kenntlich. Es ist gegen verdünnte Säuren beständig, wird aber von Alkalien (Laugen) und Kalkmilch sofort unter Braunfärbung (von gebildetem Eisenoxydhydrat) zersetzt. Es ist daher als Kalk- und Freskofarbe unverwendbar und kommt nur als Öl- und Aquarell- bezw. Leimfarbe in Anwendung. Man erkennt es leicht an seinem erwähnten Verhalten gegen Alkalien. Pariserblau kann u. a. durch Zusatz von Oxalsäurelösung in eine in Wasser lösliche Modifikation verwandelt werden, die als Wasserfarbe nicht verwendet werden kann, jedoch in der Textilfärberei und als blaue Tinte Anwendung findet. Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung wieder das unlösliche Blau.

Die außerordentliche Ausgiebigkeit des Pariserblaus veranlaßte die Herstellung von Verschnittfarben, die zumeist in der Dekorationsmalerei und Anstreicherei verwendet werden. Als Verschnittmittel kommen Gips, Bologneser Kreide, Ton, Spat usw. in Anwendung.

Derartige Verschnittfarben, welche mehr oder weniger deckend sind, befinden sich unter den Namen Berlinerblau, Preußischblau, Sächsischblau, Mineralblau, Braunschweigerblau, Hamburgerblau, Wasserblau, Waschblau (Stärkehaltiges Pariserblau) usw. im Handel. Antwerpnerblau ist ein Gemisch von Pariserblau mit Ferrocyanzink. Diesen Verschnittsorten fehlt im Stück der Kupferglanz des reinen Pariserblaus.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Pariserblau zu einem Gemische von Eisenoxyd und Kohle, das unter dem Namen Berlinerbraun als Künstlerfarbe Verwendung findet.

Bezüglich der Lichtbeständigkeit des Pariserblaus bestehen verschiedene Urteile. Tatsache ist jedoch, daß es von weitgehender Beständigkeit ist und in dieser Hinsicht eine Reihe von künstlichen Farbstoffen übertrifft. Es scheint weniger das Ausblassen als die Abtönung nach Grün beobachtet zu sein. Als Ölfarbe soll es nämlich nach einiger Zeit nachgrünen; doch wnrde ein Zurückgehen des grünen Tones im Dunkeln beobachtet. Eigene Belichtungsversuche eines reinen Pariserblaus als Wasserfarbe ergaben im direkten Sonnenlichte innerhalb 3 Jahren keine Änderung des Tones.

Das Pariserblau ist seiner chemischen Zusammensetzung nach zu den Lasurfarben zu rechnen. Da es jedoch außerordentlich ausgiebig ist, so kann es bei dickerem Auftrage vollkommen deckend wirken. Es verlangt viel Öl und ist ein guter Trockner. Über seine Mischbarkeit mit anderen Farbstoffen außer Kalk ist Nachteiliges nicht bekannt. Daher ist es auch Bestandteil der meisten grünen Mischfarben (s. diese).

Das Pariserblau ist vollkommen ungiftig. Die gegenteilige Anschauung ist dadurch entstanden, daß es einen Bestandteil enthält, der auch in der Blausäure vorkommt (Cyan).

8. Kapitel.

Künstliche mineralische Nichtnormalfarben.

Die im folgenden aufgeführten künstlichen mineralischen Farbstoffe haben bisher in der Normalfarbenskala der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren Aufnahme nicht gefunden. Es befinden sich darunter Farbstoffe, welche wegen ihrer geringen Beständigkeit im Lichte usw. als Normalfarben nicht bezeichnet werden können, aber auch solche, welche noch nicht genügend erprobt sind, bezw. über die zurzeit auseinandergehende Urteile bestehen. Einige dieser Farbstoffe werden wahrscheinlich noch in die Normalfarbenskala aufgenommen, bezw. in einer besonderen Skala für Anstrichfarben zusammengestellt werden. Hierher gehören:

Lithopone, Kobaltgelb, die gelben Chromfarben und grünen Mischfarben aus diesen, Kasseler Gelb, Bleiglätte, Mennige, Auripigment, Antimonzinnober, Skarletrot, Smalte, Mineralviolett die blauen und grünen Kupferfarben und Florentinerbraun.

1. Lithopone.

Dieser seit neuerer Zeit im Handel vorkommende weiße Farbstoff ist im wesentlichen ein mechanisches Gemenge von Blanc fix (gefällter Schwerspat) und Zinksulfid. Seine Darstellung ist kurz folgende: Zu einer Lösung von Schwefelbaryum (BaS), erhalten durch Glühen von Schwerspat mit Kohle, setzt man eine Lösung von Zinkvitriol. Durch Wechselumsetzung entsteht:

$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$$

Baryumsulfid + Zinkvitriol = Zinksulfid + Schwerspat.

Das Gemisch beider so entstandener weißer Farbstoffe besitzt noch nicht genügende Deckfähigkeit. Es erhält aber durch Trocknen, Erhitzen zur Rotglut und Abschrecken in Wasser die nötige Dichte. Die Lithopone wird dann fein gemahlen und getrocknet. Durch den Glühprozeß entsteht eine geringere oder größere Menge Zinkoxyd, die in Ausnahmefällen bis zu 20 % betragen kann. Lithopone ist daher ein Gemenge von geglühtem Baryumsulfat und Zinksulfid mit wechselnden Mengen von Zinkoxyd. Die Güte der Farbe beruht auf einem Höchstgehalte an Zinksulfid, welches das deckende Prinzip ist. Wie dies bei einer Mischfarbe erklärlich ist, kommt die Lithopone nicht immer in gleicher Zusammensetzung in den Handel. Man unterscheidet mit steigendem Gehalt an Zinksulfid folgende Handelsmarken: L. Gelbsiegel mit ca. 15 %, L. Blausiegel mit ca. 22 %, L. Weißsiegel mit ca. 26 %, L. Rotsiegel mit ca. 30 % und L. Grünsiegel mit ca. 33 % Zinksulfid.

Lithopone besitzt rein weiße Farbe ähnlich dem Zinkweiß, ist gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich und ungiftig. Die Deckfähigkeit soll bei richtiger Herstellung annähernd die des französischen Bleiweiß sein (Zerr & Rübenkamp). Diese Angabe kann sich naturgemäß nur auf L. Grünsiegel beziehen und gilt nicht für die Marken mit weit niederem Gehalt an Zinksulfid. Lithopone soll hauptsächlich als Ersatz für Bleiweiß bei solchen Arbeiten dienen, wo dieses zu teuer kommt oder seine Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff hinderlich ist. Außerdem ist Lithopone auch billiger als Zinkweiß.

Über die Haltbarkeit von Ölanstrichen mit Lithopone im Freien gehen zurzeit die Urteile noch stark auseinander, zum Teil deshalb, weil sich offenbar die einzelnen Marken sehr verschieden verhalten, doch wurde meist eine dem Bleiweiß gegenüber geringere Haltbarkeit beobachtet. Da weder das Zinksulfid noch der Spat imstande ist, mit den Fettsäuren Seifen zu bilden, so fällt die beim Bleiweiß erwähnte günstige Wirkung ihrer Bildung auf die Wetterbeständigkeit der Ölanstriche hier fort. Die schlechteren, viel Zinkoxyd enthaltenden Sorten der Lithopone verhalten sich dagegen als Ölanstriche im Wetter ähnlich schlecht wie Zinkweiß. Manche Sorten von Lithopone werden bei Belichtung grau. Nach R. Albert[1]) beruht diese Erscheinung auf der Lichtempfindlichkeit des geglühten technischen Schwefelzinks, die besonders bei Gegenwart von Koch-

[1]) Chemikerzeitung 1908, Nr. 42.

salz beträchtlich sei. Nach R. Steinau sind vorhandene Verunreinigungen wie die Chloride von Zink und Kadmium die Ursache dieser Erscheinung, die man zurzeit zu beseitigen weiß. Chemisch reines Schwefelzink schwärzt sich am Lichte nicht.

Die häufig vorkommende Angabe, daß Lithopone in Mischung mit Bleiweiß sich schwärze, gilt zumindest nicht für alle Sorten und könnte etwa durch einen Gehalt derselben an Zinksulfhydrat verursacht sein. (Näheres im Kapitel: Unverträgliche Farbenmischungen.) Bei langem Lagern in schlecht verschlossenen Gefäßen kann die pulverförmige Lithopone an Deckfähigkeit verlieren, indem das Zinkoxyd in kristallinisches Karbonat übergeht.

Erkennung und Analyse. Lithopone wird von Schwefelalkalien nicht geschwärzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt Schwefelwasserstoff auf von der Zersetzung des Zinksulfids und hinterbleibt der zweite Bestandteil dieser Farbe, das Baryumsulfat. Der Gehalt an Zinkoxyd kann durch Auskochen mit Salmiaklösung und Versetzen des Filtrates mit Schwefelammon (weißer Niederschlag von Zinksulfid) erkannt werden.

Die Analyse der Lithopone kann sich nicht auf Angabe des Gehaltes an Baryumsulfat und an Zink beschränken, sondern es muß auch der Gehalt an Zinksulfid bestimmt werden, da dieser den Verbrauchswert der Farbe bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des vorhandenen Zinkoxyds (ev. Zinkkarbonates).

Vgl. Kochs und Seyfert: Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 802. Drawe: ebenda S. 174; Amsel: Farbenzeitung 1902, S. 42. Lithopone kommt unter verschiedenen Namen wie Diamantweiß, Charltonweiß, Griffiths Patent Zinc white im Handel vor.

2. Kobaltgelb.

Synonyma: Aureolin[1]); franz.: Jaune indien.

Dieses besonders in England als Aquarellfarbe viel verwendete Pigment wurde von E. Fischer entdeckt. Es entsteht, wenn man eine warme, nicht zu sehr verdünnte neutrale Kobaltoxydulsalzlösung mit Essigsäure und salpetersaurem Kalium versetzt, als gelber kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Co(NO_2)_6 K_3 + aq$. Er enthält gewöhnlich 3 Mol. Kristallwasser.

Erkennung: Kobaltgelb wird von verdünnten Säuren beim Erwärmen langsam unter Entwickelung von braunroten Dämpfen von Stickstoffdioxyd mit roter Farbe gelöst. Bei längerem Erwärmen mit Laugen wird es schmutzig gelb bis schwärzlich und ist daher nicht kalkecht; beim Erhitzen für sich unter Zersetzung schwarz. (Bildung von Kobaltoxyd.) Beim Kochen mit konz. Salzäure löst es sich langsam zu einer blauen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser rot wird.

Über die Lichtechtheit und Verträglichkeit dieses Farbstoffes bestehen die widersprechendsten Urteile. Nach Mierzinski wird

[1]) Vgl. A. Eibner: Über das Verhalten mineralischer Künstlerfarben in Mischung miteinander. Techn. Mitt. f. Malerei, XXIII (1906), 124.

es an der Luft und am Lichte leicht verändert, nach Zerr und Rübenkamp ist es an Luft und Licht nicht sehr beständig, aber unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff. Dagegen ist es nach Dr. J. Bersch gegen die Atmosphärilien vollkommen indifferent und daher ein vorzügliches Material für Kunstmaler. Nach Gentele soll das Kobaltgelb in Wasser völlig unlöslich und mit den meisten anderen, sogar schwefelhaltigen Farben mischbar sein. Die Lichtechtheit ist nicht erwähnt. Nach Linke ist diese Farbe wegen ihrer komplizierten chemischen Zusammensetzung nicht vertrauenswürdig. Nach Beobachtung von A. W. Keim ist das Kobaltgelb in Mischung mit verschiedenen Pigmenten unbeständig. Angesichts dieser stark auseinander gehenden Urteile ist es von Interesse, einen englischen Autor über diese Frage zu hören, da das Aureolin als Wasser- und Ölfarbe in England viel angewendet wird. Nach A. H. Curch ist es als Wasserfarbe permanent. Bei der Belichtung im direkten Sonnenlichte ging die Originaltonstärke von 10 innerhalb 10 Jahren nur auf 9 herab. Dagegen gibt auch dieser Autor an, daß es in Mischung mit anderen Farben nicht verträglich ist. So werde das Schwinden von Kochenillefarbstoff und Indigo durch Beimischen von Aureolin beschleunigt. Außerdem gibt Church an, daß das Kobaltgelb in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Eigene Beobachtung ergab, daß es mit Gummiarabikum auf Aquarellpapier aufgestrichen bei Belichtung im direkten Sonnenlichte sich innerhalb drei Jahren nicht veränderte. Es ist möglich, daß der wechselnde Kristall- und Wassergehalt des Aureolins Einfluß auf seine Beständigkeit ausübt. Auch scheint seine Darstellung eine verschiedenartige zu sein, da es in verschiedenen Nuancen vorkommt. Jedenfalls erscheint es notwendig, diesen Farbstoff einer gründlichen wissenschaftlichen und praktischen Untersuchung zu unterziehen und besonders sein Verhalten in Mischung mit anderen Pigmenten zu studieren.

Der wissenschaftliche Name für Kobaltgelb ist salpetrigsaures Kobaltoxydkalium. Der Handelsname Jaune indien, unter welchem es manchmal vorkommt, ist irreführend und soll eine Ähnlichkeit mit dem echten Indischgelb andeuten; doch kann es dieses nicht ersetzen, da es einen ganz anderen Ton besitzt und nicht wie dieses ausgesprochene Lasurfarbe, sondern Deckfarbe ist.

Das Kobaltgelb kommt infolge seines hohen Preises nur in der Kunstmalerei in Anwendung.

Die gelben und roten Chromfarben.

Chromgelb, gelber Ultramarin, Barytgelb, Zinkgelb.

Wie schon mehrmals erwähnt, bildet das Metall Chrom zwei Oxydationsstufen, das Chromoxyd Cr_2O_3 und das Chromsäureanhydrid CrO_3. Letzteres ist gelbrot gefärbt. Seine Salze mit Alkalien haben hell- bis orangegelbe Farbe (neutrales und doppelchromsaures Kali). Die Chromsäure ist eine unbeständige Verbindung. Ein Teil des in ihr enthaltenen Sauerstoffes hat das Bestreben, sich von der Ver-

bindung zu trennen. Erfolgt diese Trennung, so entsteht das beständige grüne Chromoxyd (Chromoxydgrün). Man nennt einen chemischen Vorgang, bei welchem ein Oxyd einen Teil seines Sauerstoffes verliert oder ganz in Metall verwandelt wird, Reduktion. Durch Reduktion werden u. a. die Metalle aus ihren Erzen gewonnen. Die Chromsäure läßt sich außerordentlich leicht zu Chromoxyd reduzieren. Fügt man z. B. einige Tropfen wasserfreien Alkohol zu, so entflammt dieser, verbrennt auf Kosten eines Teiles des Sauerstoffes der Chromsäure, und es hinterbleibt grünes Chromoxyd. Versetzt man die Chromsäure mit konz. Salzsäure und erhitzt, so entsteht grünes Chromchlorid. Diese Reaktionen zeigen, daß die Chromsäure in der Tat zu den unbeständigen Verbindungen gehört. Ebenso ihre Salze mit Alkalien. Es wurde schon erwähnt, daß doppelchromsaures Kali mit Schwefel gemischt beim Erhitzen in Chromoxyd übergeht. Erwärmt man eine Lösung von chromsaurem Kali mit Salzsäure, so geht ihre Farbe von Orangerot über Braungrün in Reingrün über: Es entsteht unter Reduktion Chromchlorid. Alle in der Maltechnik verwendeten gelben und roten Chromfarben sind Salze der Chromsäure mit den Schwermetallen Blei, Baryum, Strontium bezw. Zink. Aus dem oben erwähnten ist ersichtlich, daß sie zu den relativ unbeständigen Farben gehören müssen. Hierzu zählen das Chromgelb (chromsaures Blei), das Chromrot (basisch chromsaures Blei), der gelbe Ultramarin oder Barytgelb (chromsaures Baryum), das Strontiumgelb (chromsaures Strontium) und das Zinkgelb (chromsaures Zinkoxyd-Kali). Unter den einzelnen Farben dieser Reihe bestehen Unterschiede in der Beständigkeit und im Verhalten, die im folgenden hervorgehoben werden.

3. Chromgelb.

CrO_4Pb.

Synonyma und Beisorten: Königsgelb, Zitronengelb, Neugelb, Leipziger Gelb, Kölnergelb, Zwickauergelb, amerikanisches Chromgelb, Baltimore Chromgelb, französisches Chromgelb; franz.: Jaune de Chrome; engl.: Chrome yellow.

Bringt man zu einer Lösung von doppelchromsaurem Kali die äquivalente Menge essigsaures Blei (Bleizuckerlösung), so entsteht sofort ein hellgelber, sich rasch zu Boden setzender Niederschlag von neutralem chromsauren Blei (Chromgelb). Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht im wesentlichen in der eben angegebenen Art. Details können hier fortbleiben. Eine Schwierigkeit bei der Darstellung besteht darin, stets die gleiche Nuance zu erhalten. Das Chromgelb besitzt je nach der Darstellungsart und sonstigen Umständen hellgoldgelbe bis ins orangefarbige ziehenden Ton. Die Ursachen hievon liegen zunächst in der wechselnden Dichte der einzelnen Niederschläge und sind daher ähnlich den betreffenden Vorgängen bei der Darstellung von Kadmiumgelb. Diese Eigenschaft des Chromgelbes, das wegen des Feuers, seines schönen Tones und seiner Ausgiebigkeit zu den wertvollsten gelben Chromfarben zählt,

bringt andererseits den Vorteil, daß es in verschiedenen Abstufungen von Reingelb bis Orange dargestellt werden kann. Bei Herstellung der hellen Sorten ist eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie Anwendung sehr verdünnter Lösungen, Vermeidung von Zeitverlust beim Zusammenbringen derselben und beim Auswaschen, Einhaltung möglichst niedriger Temperatur und Bewegen der Flüssigkeiten durch Umrühren, Momente, die das Dichterwerden des Niederschlages des Farbstoffes verhindern sollen. Rein zitronengelbe Nuancen des neutralen Chromgelbes, welche sehr viel verlangt werden, können jedoch auch auf diese Weise nicht erhalten werden. Um diese herzustellen, schritt man früher, wie teilweise auch noch heutzutage, zu dem Auswege, den Farbstoff auf Gips oder Spat, besser Blanc fixe niederzuschlagen. Bei der enormen Ausgiebigkeit des Chromgelbs können derartige Zusätze bis zu 80% des Ganzen gemacht werden. Diese Verschnittfarben kamen früher als „Chromgelb zitron" in den Handel. Neuerdings erzeugt man sie jedoch nur mehr in der Weise, daß man durch Anwendung eines Überschusses von Bleisalz und Zugabe eines löslichen Sulfates, oder von Schwefelsäure zum Kaliumbichromat beim Fällen des Farbstoffes gleichzeitig schwefelsaures Blei erzeugt, welches als weißer Niederschlag fällt und sich im Entstehungszustande auf das innigste mit dem Chromgelb mengt. Das Bleisulfat bildet also das weiße Substrat für den gelben Farbstoff. Die neueren nach diesem Verfahren hergestellten „Chromgelb zitron" sind daher als Substratfarbstoffe zu bezeichnen. Sie kommen auch unter dem Namen Pariser Gelb, Neugelb usw. vor.

4. Chromorange und Chromrot[1]).

$CrO_4Pb_2(OH)_2$.

Erwärmt man Chromgelb (neutrales chromsaures Blei) mit Alkalilaugen, so dunkelt es nach und geht über Orange in ein sattes Orangerot über, das Chromrot. Der hierbei stattfindende chemische Vorgang besteht in einer Entziehung von Chromsäure aus dem neutralen Salz, wobei es in basisch chromsaures Blei übergeht. Technisch werden diese Farbstoffe dargestellt, indem man Bleiessig (basisch essigsaures Blei) mit neutralem chromsauren Kali fällt und zum Kochen erhitzt, oder indem man zuerst das sog. Bleisulfochromat (Gemisch von neutralem Bleichromat und schwefelsaurem Blei) darstellt und es mit Alkalilauge erwärmt. Bei der Fabrikation aller Sorten von Chromgelb und Chromrot sucht man das Kristallinischwerden der Niederschläge zu verhindern, da dadurch die Deckfähigkeit beeinträchtigt wird und ein stumpfer Ton entsteht.

Erkennung und Analyse von Chromgelb usw.: Der reine Farbstoff löst sich nicht in Wasser; event. Verschnitt mit Gips wird in bekannter Weise nachgewiesen. In verdünnter Salpetersäure ist

[1]) Auch amerikanischer Vermillion, Persischrot, Derbyrot, Chinesischrot und Viktoriarot genannt.

Chromgelb beim Erwärmen völlig löslich, Bleibt ein weißer Rückstand, so kann Bleisulfat, Spat, Ton usw. zugegen sein. Zur Unterscheidung von den Gelblacken usw. erhitzt man eine Probe des Farbstoffes mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung färbt sich dann rasch bräunlichgrün, zuletzt rein grün. Durch Alkohol findet in saurer Lösung Reduktion der gelben Chromsäureverbindung zur grünen Chromoxydverbindung statt. Gelblacke geben hierbei gelbe Lösungen. Den entstandenen schweren weißen Niederschlag erkennt man nach dem Filtrieren als Bleisulfat durch Zusatz von Schwefelnatrium lösung, welche ihn schwärzt. Chromgelb wird auch an seinem Verhalten gegen Alkalien erkannt und von den übrigen gelben Chromfarben unterschieden. Der Unterschied besteht darin, daß das Chromgelb beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien teilweise in Chromorange übergeht und zum Teil unter Bildung von neutralem chromsaurem Kali und Bleioxydkali zerlegt wird, während Barytgelb (gelbes Ultramarin), Strontiumgelb und Zinkgelb bei gleicher Behandlung eine Rotfärbung nicht zeigen, sondern glatt in neutrales chromsaures Kali und das Oxydhydrat des betreffenden Metalles zerlegt werden. Versetzt man die neben dem Chromrot gebildete gelbe Lösung mit Essigsäure, so bildet sich wieder Chromgelb, das in dieser Säure unlöslich ist.

Maltechnische Eigenschaften: Das Chromgelb ist nach drei Richtungen hin nicht ganz einwandfrei: 1. ist es als Chromsäureverbindung relativ unbeständig und lichtunecht; 2. ist es als Bleifarbe unbeständig gegen Schwefelwasserstoff; hierzu kommt noch 3. daß letzterer, sowie die in der Luft häufig vorhandene Schweflige Säure Reduktionsmittel für chromsaure Verbindungen sind und daher allen gelben Chromfarben schaden. Die Lichtunechtheit des Chromgelbs ist die Folge eines Reduktionsvorganges zur grünen Oxydverbindung. Der Ton geht daher in grünlichbraun über. Die Veränderung tritt bei Aquarellaufstrichen im direkten Sonnenlichte innerhalb kurzer Zeit sehr deutlich ein.

Name	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität des Nachdunkelns	Änderung des Tones in:
Chromgelb, sehr hell	Juni—Juli	19 Tage	In allen Tönen schwach verändert	braun
Chromgelb, hell	„ „	„ „	In allen Tönen stark verändert	„
Chromgelb, dunkel	„ „	„ „	In allen Tönen schwach verändert	„

Die Ölfarbe hält sich natürlich sehr viel länger und nimmt erst nach 1 bis $1^1/_2$ Jahren deutlichen Grünstich an. Die Lichtunechtheit des Chromgelbs in Öl ist also keine ungewöhnlich große und z. B. bei weitem nicht so beträchtlich wie die des Karmins, oder der Teerfarben der Fuchsinreihe. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Chromgelb erscheint, wie oben angedeutet, bedeutender als bei

Bleiweiß, da hier nicht nur das Blei, sondern auch die Oxydationsstufe des Chroms zu Verfärbung Anlaß geben kann. Es ist indes, wie zu erwarten war und durch Versuche bewiesen wurde, das Blei im Chromgelb nicht so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff wie im Bleiweiß. Auch tritt die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffes auf Chromgelb und die anderen gelben Chromfarben nicht in dem Maße ein, als man annehmen könnte. Man kann daher sagen, daß Chromgelb gegen mäßige Einwirkung des Schwefelwasserstoffes weniger empfindlich ist, als gegen die des Lichtes und der Atmosphärilien. Bezüglich des Verhaltens der Schwefligen Säure gegen gelbe Chromfarben haben Versuche gezeigt, daß Barytgelb, Strontiumgelb und Zinkgelb empfindlicher sind als Chromgelb. Die Ursache liegt in der größeren Affinität des Bleis zur Chromsäure.

Daß Chromgelb wegen der Verfärbung, die es mit Alkalien erleidet, nicht in Kalktechnik verwendbar ist, liegt auf der Hand. Dagegen verändert Chromrot die Farbe im Kalk nicht. Chromgelb wird wegen seiner Brillanz und außerordentlichen Deckkraft trotz der erwähnten Empfindlichkeit gegen Belichtung als Öl- und Aquarellfarbe in ausgedehntem Maße verwendet. In Öl trocknet es gut. Als Tubenölfarbe wird es häufig beim Lagern hart.

5. Zinkgelb.

Synonyma: Samtgelb, Zitronengelb. Jaune d'outremer, Jaune bouton d'or.

6. Barytgelb.

Synonyma: Ultramaringelb, gelbes Ultramarin.

7. Strontiumgelb.

Synonyma: gelbes Ultramarin, Gelbin oder Steinbühlergelb. Kalziumchromat.

Diese gelben Chromfarben unterscheiden sich vom Chromgelb dadurch, daß sie nur in einer einzigen Nuance erhalten werden können. Der Grund hierfür ist, weil die betreffenden Metalle die Eigenschaft, verschieden gefärbte basische Salze zu bilden, entweder wie das Zink in geringerem Maße oder aber gar nicht besitzen. Diese Farben sind im Tone heller als die mittelfarbigen Sorten von Chromgelb und beträchtlich lichtechter als dieses. (Ein Aufstrich mit Wasserfarbe hatte erst nach 2 Jahren und 8 Monaten grünlichen Ton angenommen), dagegen, wie schon erwähnt, empfindlicher gegen Schweflige Säure. Daß Schwefelwasserstoff diese Farben nicht schwärzt, beruht darauf, daß die betreffenden Metalle keine dunkel gefärbten Schwefelverbindungen liefern.

Das Zinkgelb wurde erst in neuerer Zeit in die Technik eingeführt und zeichnet sich durch seine fast rein gelbe, zarte, etwas ins grünliche ziehende Nuance aus. Es dient zumeist zur Herstellung der sog. Zinkgrüne, Gemische von Zinkgelb und Pariserblau. Das jetzt im Handel befindliche Zinkgelb ist nicht chromsaures Zink,

sondern ein Doppelsalz desselben mit Kaliumbichromat. Es wird nach Murdoch aus Zinkweiß, dem eine bestimmte zur Auflösung unzureichende Menge Schwefelsäure zugesetzt ist und Kaliumbichromat hergestellt und enthält daher wechselnde Mengen von Zinkoxyd als Beimengung. Zinkgelb ist in kaltem Wasser nicht unlöslich, eine Eigenschaft, die bei Verwendung in den Wasserfarbentechniken zu berücksichtigen ist.

Erkennung: Reines Zinkgelb ist in Salzsäure und Salpetersäure klar löslich. Die Lösungen werden durch Schwefelsäure nicht gefällt (Unterschied von Chromgelb). Der Nachweis des Chroms geschieht wie bei Chromgelb. Zinkgelb löst sich ferner beim Erwärmen mit viel Kalilauge vollkommen auf. Die Lösung gibt auf Zusatz von Schwefelkalium einen weißen, in der gelben Flüssigkeit hellgelb erscheinenden Niederschlag von Zinksulfathydrat.

Gelbes Ultramarin ist chromsaures Baryum CrO_4Ba. Diese Farbe ist noch heller als Zinkgelb. Sie löst sich in Salz- und Salpetersäure ohne Rückstand. Die Lösung gibt mit Schwefelsäure einen weißen Niederschlag (Schwerspat), der mit Schwefelalkalien nicht schwarz wird. (Unterschied vom Chromgelb). Gelbes Ultramarin scheint die lichtbeständigste der gelben Chromfarben zu sein (Aufstriche in Wasserfarbe haben sich innerhalb 2 Jahren und 8 Monaten nicht verändert). Doch erreicht sie weder im Ton noch in der Deckfähigkeit das Chromgelb. Es wird auch unter dem Namen Zitrongelb, Permanentgelb und Barytgelb gehandelt.

Das Strotiangelb ist chromsaures Strontium und besitzt sattere Farbe als Barytgelb. Bezüglich Darstellungsweise, Lichtechtheit und sonstiges Verhalten nähert es sich dem vorigen.

Die Verwendung der drei letztgenannten Farbstoffe für Malereien im Freien ist, obwohl sie lichtechter sind als Chromgelb, doch nicht anzuraten. Über ihre Verträglichkeit mit anderen Farbstoffen vgl. das 9. Kapitel: Verhalten mineralischer Farbstoffe in Mischung miteinander.

8. Die grünen Mischfarben aus gelben Chromfarben und Pariserblau.

a. Die Chromgrüne.

Mit diesem Namen bezeichnet man Mischfarben von Chromgelb mit blauen oder grünen Pigmenten, zumeist mit Pariserblau. Er ist nicht gerade glücklich gewählt und kann zu Verwechslungen mit den Chromoxydgrünen Anlaß geben, d. h. die Meinung erwecken, daß die in diesen Farben enthaltene Chromverbindung grün sei, also aus Chromoxyd bestehe. Die richtigere und teilweise auch angewendete Bezeichnung für diese Farbstoffe ist: „Chromgelbgrüne“. Hierdurch sind sie als Mischfarben gekennzeichnet. Das Mengenverhältnis ihrer Grundfarben ist je nach dem Bedürfnis wechselnd. Die auf diese Weise entstandenen blau- oder gelbstichigen Töne werden je nach Verwendungsart der Farben und Preisangebot rein oder im verschnittenen Zustande in den Handel gebracht. Die Namen Seiden-

grün, Ahorngrün, Laubgrün, Moosgrün, Bronzegrün, Smaragdgrün, Maigrün, Resedagrün usw. bezeichnen verschnittene Chromgrüne von verschiedener Farbe und Tiefe des Tones. Die Chromgrüne besitzen nicht den reinen und feurigen Ton der mit Zinkgelb hergestellten grünen Mischfarben, da das Chromgelb dem Spektralgelb weniger nahe kommt als das Zinkgelb [1]), sind jedoch tiefer im Ton als diese da das Zinkgelb nicht so ergiebig ist, wie Chromgelb. Entsteht bei einigen hellen Sorten Zweifel, ob ein Chromgrün, oder ein Zinkgrün vorliegt, so prüft man auf chemischem Wege durch Erwärmen des Farbstoffes mit Kalilauge. Chromgrüne werden hierbei vollkommen zerlegt; die Farbe schlägt in rostbraun um. Der hierbei stattfindende chemische Vorgang besteht in folgendem: Sowohl das Chromgelb als das Berlinerblau werden zersetzt. Ersteres geht unter Bildung von Bleioxydkali und chromsaurem Kali in Chromot über: letzteres wird unter Bildung von braunem Eisenoxydhydrat und gelbem Blutlaugensalz-zerlegt. Die Farbe des entstandenen Niederschlages ist die des Gemisches von Chromrot und Eisenoxydhydrat. Bei den verschnittenen Chromgrünen ist die Farbe desselben heller von beigemengtem Spat usw. Die Zinkgrüne werden bei derselben Behandlung mit Kalilauge ebenfalls zerlegt, indem das Pariserblau die eben angegebene Zersetzung erleidet und das Zinkgelb zu einer gelben zinkhaltigen Flüssigkeit gelöst wird. Bei den helleren Verschnittfarben kann die Farbe und Menge der entstehenden Niederschläge in beiden Fällen so wenig verschieden sein, daß Unterscheidung der Farbstoffe unmöglich ist. In diesem Falle filtriert man die gelben Lösungen und prüft mit Schwefelalkali. Entsteht ein schwarzer Niederschlag (Schwefelblei), so war ein Chromgrün zugegen. Entsteht ein weißer Niederschlag (Zinksulfhydrat), so war Zinkgrün vorhanden.

Die Chromgrüne dienen zumeist in der Anstreicherei und Lackiererei.

b) Zinkgrüne oder grüne Zinnober.

Die Zinkgrüne richtiger Zinkgelbgrüne oder grüne Zinnober sind Gemische aus Zinkgelb und Pariserblau oder Ultramarin. Diese wegen ihres rein grünen Tones sehr geschätzten Farben können wegen der geringeren Ausgiebigkeit des Zinkgelbs nicht in so tiefen Nuancen hergestellt werden als die Chromgrüne. Sie werden zumeist unter dem Namen grüne Zinnober in der Kunstmalerei verwendet. Verschnittfarben kommen unter verschiedenen Phantasienamen wie Papageiengrün usw. in der gewerblichen Malerei vor, Die Zinkgrüne sind lichtbeständiger als die Chromgrüne, können aber ebensowenig wie diese in Kalkfarbentechnik verwendet werden, da der eine ihrer Bestandteile, das Pariserblau, durch den Kalk zerstört wird. Bei den Zinkgrünen und Chromgrünen wird manchmal in Öl die Erscheinung des Ausblauens bemerkt. Sie beruht in einer Trennung der beiden Farbstoffe im Bindemittel nach dem spez. Gewichte. Das leichtere

[1]) Unter der Bezeichnung „Chromgrün-Extrakt“ hat man ein unverschnittenes Chromgrün zu verstehen.

Pariserblau steigt an die Oberfläche und verursacht dadurch das Entstehen des blauen Tones. Man verhindert diese Erscheinung durch Abänderung in der Darstellung dieser Mischfarben, die darin besteht, lösliches Berlinerblau anzuwenden und dasselbe gleichzeitig mit der Chromfarbe auszufällen. Hierdurch wird eine äußerst innige Mischung beider Farbstoffe erzielt, so daß die Entmischung nach dem spez. Gewichte weniger leicht eintritt.

Die schlechtesten grünen Mischfarben sind solche aus Pariserblau und Schüttgelb (gelben Lacken); sie blauen im Lichte nach, weil der gelbe Farbstoff verblaßt. Sie kommen in der Aquarellmalerei unter den Namen Grüner Lack, Pflanzengrün usw. vor. Näheres hierüber unter Gelblacke.

Folgende Tabelle gibt eine gedrängte Übersicht über die grünen Mineralfarben als Grund- bezw. Mischfarben und Verschnittfarben.

A. Grundfarben.

Chromoydgrün, feurig (lasierend).
Chromoxydgrün, deckend.
Kobaltgrün.
Grüne Kupferfarben.

B. Verschnittfarben.

Permanentgrün: Gemische aus Chromoxydgrün, feurig und Spat.

C. Mischfarben.

Chromgrüne[1]) (Chromgrün, Maigrün, Resedagrün usw.): Gemische von Chromgelb und Pariserblau; teilweise mit Spat verschnitten.

Zinkgrüne (grüne Zinnober): Gemische aus Zinkgelb und Pariserblau mit Zuschlag von Spat.

Viktoriagrüne: Gemische von Chromoxydgrün, feurig (mit Zinkgelb und mit Spat verschnitten).

9. Kasseler Gelb.

Synonyma: Mineralgelb, Patentgelb, Turners Gelb, Parisergelb, Montpelliergelb, Englisches Gelb, Veroneser Gelb; franz.: Jaune minérale; engl.: Patent yellow.

Dieser Farbstoff wird dargestellt durch Digerieren von Bleiglätte mit Kochsalzlösung, wobei diese zunächst in weißes Bleioxychlorür übergeht. Dieses wird gewaschen, getrocknet und geglüht, wobei es unter Wasserabgabe gelbe Farbe annimmt. Das Kasseler Gelb löst sich in Kalilauge beim Erwärmen farblos auf und wird an dem weißen Niederschlage erkannt, den seine Lösung in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat gibt (Chlorsilber). Außerdem erkennt man es an dem Schwarzwerden mit Schwefelwasserstoff als Bleifarbe. Beständigkeit und Verträglichkeit mit anderen Farben sind gering. Das Kasseler Gelb ist nicht zu verwechseln mit dem beständigen Mineralgelb oder Wolframgelb, einem Oxyde des Metalles Wolfram.

---

[1]) Die Chromgrüne heißen in der Tapetenfabrikation Druckgrüne, in der Lithographie und im Lichtdruck Seidengrüne. Die sogen. grünen Ocker sind mit Pariserblau gefärbte Ocker.

10. Bleiglätte.

(PbO).

Synonyma: Bleigelb, Goldglätte, Silberglätte, Neugelb, Königsgelb.

Das Blei vermag als vierwertiges Metall ähnlich dem Eisen und Chrom mehrere Oxyde zu bilden, von welchen hauptsächlich die Mennige als Farbsfoff dient. Die Bleiglätte erhält man als Nebenprodukt des Silbertreibprozesses, d. h. der Gewinnung von Silber aus silberhaltigem Blei, wobei durch zugeführte Gebläseluft das geschmolzene Blei in das gelbe Oxyd verwandelt wird, während das Silber unverändert bleibt. Die Bleiglätte ist ein rötlichgelbes, schweres aus kristallinischen Schuppen bestehendes Pulver, das aus der Luft Kohlensäure anzieht. Als Verunreinigung kommt meist Kupfer in Betracht, welches an der Blaufärbung erkannt wird, die Ammoniak mit einer derartigen Glätte zusammengebracht nach einiger Zeit annimmt. Die englische Glätte ist am reinsten; weniger rein die sächsische, rheinische und Harzer Glätte.

Erkennung: Bleiglätte löst sich beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit; auf Zusatz von verd. Schwefelsäure fällt ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Blei, der mit Schwefelalkali schwarz wird. Auf der Kohle erhitzt, gibt Bleiglätte ein duktiles Metallkorn.

Das Bleioxyd wurde früher meist durch Brennen von Bleiweiß gewonnen und dann Massikot genannt. Es diente direkt als Farbstoff und als Sikkativ zur Herstellung von Firnissen. Jetzt bildet es meist das Ausgangsmaterial zur Herstellung der

11. Mennige.

(Pb_3O_4).

Synonyma: Rotes Bleioxyd, Saturnrot. Minium; franz.: Rouge de Saturn; engl.: Red Lead.

Mennige erhält man durch Erhitzen des Bleioxyds in Muffelöfen auf dunkle Rotglut bei Luftzutritt. Es findet hierbei Sauerstoffaufnahme statt, wodurch das Bleimonoxyd PbO in das höhere Oxyd Pb_3O_4 übergeht. Die auf diese Weise erhaltene Farbe kommt auch unter dem Namen Kristallmennige in den Handel und wird wegen ihres niedrigen Preises und ihrer besonderen Eigenschaften hauptsächlich für gewerblichen Anstrich auf oxydable Metalle verwendet.

Die als Künstlerfarbe verwendete und unter dem Namen Orangemennige oder Saturnrot bekannte reine Mennige wird durch Kalzination von Bleiweiß hergestellt.

Erkennung und Analyse: Mennige wird außer dem hohen spez. Gewichte am raschesten durch ihr Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure bei gew. Temperatur erkannt. Sie färbt sich damit sofort dunkelbrann unter Bildung von Bleibraun (Bleisuperoxyd). Mittels dieser Verfärbung erkennt man auch sofort diejenigen Zinnoberimitationen, welche als Basis Mennige besitzen, wie überhaupt alle

Pigmentfarben aus Teerfarbstoffen, welche Mennige als Substrat enthalten. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt die Mennige Chlor wie alle sauerstoffreicheren Oxyde (vgl. Umbra). Die für gewerbliche Zwecke verwendete Mennige ist häufig unrein und manchmal stark verschnitten. Es kommen als Verunreinigungen bezw. Zusätze in Betracht: Sand, Ziegelmehl, Spat, Kieselsäure, Bleisulfat, Eisenoxyd, Antimonoxyd, Ton, Kalk, Magnesia, außerdem aus den Bleierzen stammend geringe Mengen von Silber, Wismut, Kupfer, Arsen und Zink. Bei der Wertbestimmung der technischen Mennige kommt die Bestimmung des Gehaltes an Bleitetroxyd und des in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Rückstandes in Betracht. Die qualitative Probe auf das Vorhandensein solcher Beimengungen wird in der Weise vorgenommen, daß man die Mennige mit verdünnter Salpetersäure übergießt, dann etwas Zucker, Oxalsäure, oder nach Sacher Formalin zusetzt und gelinde erwärmt. Es löst sich dann das Bleibraun vollständig infolge Reduktion auf und zeigt sich dann ein ev. von der Fabrikation herrührender oder absichtlicher Zusatz obengenanter Art.

Mennige dunkelt wie Zinnober im Lichte nach und zwar rascher als dieser. Der Vorgang ist indeß nicht wie dort ein physikalischer, sondern ein chemischer, indem sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Bleibraun bildet. In Öl ist diese Farbe hinreichend lichtbeständig. Als Bleifarbe ist sie naturgemäß auch gegen Schwefelwasserstoff empfindlich. Die Oxydation des so gebildeten Schwefelbleies durch den Luftsauerstoff oder durch Wasserstoffsuperoxyd führt zur Aufhellung des ursprünglichen roten Tones, da hierbei weißes Bleisulfat gebildet wird.

Mennige dient vorzugsweise als Ölfarbe zum Grundieren von Eisengegenständen und als Rostschutzmittel für diese, da sie mit dem Leinöl eine rasch erhärtende und sehr dichte chemische Verbindung eingeht (Bleiverseifung). Sie gehört zu den in Öl am raschesten trocknenden Farbstoffen und bildet mit wenig Leinöl einen rasch erhärtenden Kitt, der als Dichtungsmaterial in der Maschinentechnik dient. Gegen die Verwendung der Mennige in Öl als Grundierfarbe für Eisenwaren wurden vielfach Bedenken erhoben und u. a. von Toch angeführt, daß Mennigeanstriche das Rosten des Eisens durch Sauerstoffübertragung der Mennige an dasselbe befördern. Hierzu ist anzuführen, daß diese an sich kein sauerstoffabgebendes, sondern ein diesen aufnehmendes Oxyd des Bleies ist. Es kann daher bei trockenen Mennigeanstrichen die rostbefördernde Wirkung nach dieser Richtung hin in Frage gestellt werden. Dagegen scheint die erwähnte Eigenschaft der Mennige mit dem Öl ein Bleipflaster zu bilden Anlaß zum Rosten des Eisens zu geben, weil diese Verbindungen gegen die Einflüsse der Atmosphärilien weniger widerstandsfähig sind, als die Linoxgeschichte des getrockneten Öles. Bei Berührung mit dem kochsalzhaltigen Meerwasser geben dagegen Mennigeanstriche auf Eisen zu rascher Oxydation des letzteren Anlaß. Neben der chemischen Einwirkung des Kochsalzes auf die Mennige nimmt hier u. a. Janvin das Auftreten von

elektrischen Wechselwirkungen zwischen Blei und Eisen an, die zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers und dadurch zur raschen Oxydation des Eisens führen. Es ist daher die Verwendung von Mennige zum Schiffbodenanstrich in Frankreich und England verboten. Als Ersatz dient hier u. a. die sogen. Eisenmennige, welche aus den in der Natur vorkommenden Oxyden des Eisens wie Eisenglanz oder aus Eisenkiesabbränden durch Kalzination gewonnen wird. Es liegt auf der Hand, daß diese Farbe eine rostbefördernde Wirkung auf das Eisen nicht ausüben kann.

12. Bleibraun.

Bleisuperoxyd.

Das höchste Oxyd des Bleies ist Bleisuperoxyd und als solches keiner Veränderung durch den Luftsauerstoff unterworfen. Es dunkelt also nicht nach wie die Mennige. Dagegen kann durch teilweise Reduktion (Verlust an Sauerstoff) eine Aufhellung des Tones stattfinden. Diese Farbe, welche von Stockmeier zur Verwendung in der Malerei vorgeschlagen ist, wird zurzeit nur wenig angewendet. Man stellt sie dar, indem man Mennige bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salpetersäure digeriert und den erhaltenen dunkelbraunen Niederschlag auswäscht und trocknet.

13. Auripigment.

As_2S_3.

Synonyma: Königsgelb, Rauschgelb, Operment und

14. Realgar.

Synonyma: Roter Arsenik, Rauschrot, Rubinschwefel, Rotglas, Chinagelb, Spanischgelb, Persischgelb

sind zwei Schwefelverbindungen des Arsens, die in der Natur vorkommen oder beim Rösten arsen- und schwefelhaltiger Kiese als Nebenprodukte gewonnen werden. Beide Farbstoffe wurden schon im frühen Mittelalter in der Malerei verwendet. So erwähnt schon Cennino das Orpimento, bemerkt jedoch gleichzeitig, daß es giftig und nicht haltbar ist. Daß es in Mischung mit Kupferfarben (Grünspan usw.), Mennige und Bleiweiß unbeständig ist, wurde u. a. von van Mander i. J. 1604 berichtet. Die Wechselwirkung mit Schweinfurtergrün tritt schon innerhalb weniger Stunden ein. Da diese Farbstoffe auch relativ sehr lichtunecht sind, so wird von ihrer Anwendung in der Malerei fast ganz abgesehen. Sie sind leicht an ihrer Flüchtigkeit beim Erhitzen für sich und an dem Arsengeruch erkenntlich, den sie beim Erhitzen auf Kohle abgeben.

15. Antimonzinnober.

Diese Farbe hat ihre frühere Bedeutung in der Malerei verloren. Die Ursachen liegen wahrscheinlich zunächst in den Schwierigkeiten der Darstellung, wobei es leicht vorkommt, daß die gewünschte Nuance nicht erreicht wird. Nach der älteren Methode von E. Kopp

erwärmt man Lösungen von unterschwefligsaurem Kalk und Antimonchlorid nach dem Mischen auf 60—70°, wobei die Ausscheidung der Farbe allmählich stattfindet. Nach Matthieu Plessy verwendet man unterschwefligsaures Natron, nach R. Wagner Lösungen von Brechweinstein, Weinsäure und unterschwefligsaurem Natron.

Der Antimonzinnober ist nicht eine Verbindung von Antimon und Schwefel allein, sondern enthält außer diesen Bestandteilen noch Sauerstoff und ist daher ein Oxysulfid, ähnlich wie das Kadmiumoxysulfid ($Sb_6S_6O_3$). Bei richtiger Herstellung hat er fast rein rote Farbe ohne Stich ins Gelbe oder Blaue und zieht nur etwas in Braun. Bei fehlerhafter Darstellung ist er gelbrot von beigemengtem gewöhnlichen Antimonsulfid. Vom Zinnober unterscheidet man ihn leicht beim Erhitzen. Er wird hierbei zwar auch schwarz wie dieser, schmilzt aber und verflüchtigt sich nicht unzersetzt, sondern unter Abgabe eines weißen geruchlosen Rauches von Antimonoxyd. Beim gelinden Erwärmen schon geht der Antimonzinnober oder mineralische Kermes zum Teil in das schwarze Sulfid über, das in der Natur unter dem Namen Grauspießglanzerz vorkommt. Er soll zwar verträglich mit Bleifarben sein, ist aber nicht kalkecht. Beim Erwärmen oder Stehen mit Sodalösung und Kalkwasser dunkelt er stark nach. Mit Kalilauge wird er gelbrot. Außerdem soll er auch im Lichte sich schwärzen.

16. Scharlachrot, Jodquecksilber.

JHg.

Synonyma: Jodinrot, Brillantscharlach, Skarletrot; franz.: Ecarlat; engl.: Brilliant Scarlet.

Dieses nur als Künstlerfarbe verwendete rote Quecksilbersalz entsteht durch Fällung einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Jodkalium. Es wird fast nur als Aquarellfarbe und vorzugsweise in England verwendet. Daß diese Farbe nicht permanent ist, wurde schon in der Einleitung erwähnt. Sie geht beim Erwärmen in die gelbe Modifikation über. Dasselbe geschieht auch bei Belichtung besonders im Sommer. Außerdem ist dieser Farbstoff bei Temperaturerhöhung teilweise flüchtig und zersetzt sich besonders beim Zusammenkommen mit metallischem Eisen unter Bildung von dunkelgrünem Jodeisen und metallischem Quecksilber. Es wurde diese Zersetzung wiederholt beim Zusammenkommen des Skarletrots mit Reißnägeln beobachtet und irrtümlicherweise dem Zinnober zugeschrieben.

Erkennung: Das Skarletrot färbt sich beim Erhitzen zitronengelb und verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen vollständig. Verreibt man es auf einem blanken Kupferbleche mit etwas verdünnter Salpetersäure, so wird es braun und das Kupferblech überzieht sich mit metallischem Quecksilber.

17. Smalte.

Synonyma: Streublau, Sächsischblau, Königsblau, Kaiserblau, Azurblau, Eschel, Zaffer.

Diese in der Malerei jetzt wenig gebrauchte Farbe ist ein Kobaltkaliglas und wird durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd, Quarz und Pottasche erhalten. Als Zuschlag dient häufig Arsenik. Daher sind manche Smalten giftig. Das fertige Glas wird durch Wasser abgeschreckt, gemahlen und geschlämmt. Die gröberen Anteile bilden den Streusand. Die Deckfähigkeit der Smalte ist gering. Sie wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, soll aber an feuchter Luft mit der Zeit graustichig werden. Smalte ist jetzt durch das Kobaltblau fast vollständig verdrängt. Man unterscheidet sie von diesem dadurch, daß sie in der Glühhitze schmilzt, während Kobaltblau feuerbeständig ist. Smalte ist noch weniger deckend als dieses, da sie ihrer Zusammensetzung nach ein blaues Glas ist.

Eine Smalte ist auch das Ägyptischblau der sächsischen Blaufarbenwerke.

18. Mineralviolett.

Unter diesem Namen kommt durch S. Behringer in Charlottenburg seit einiger Zeit ein violetter Farbstoff in den Handel, welcher Mangan in der Oxydform, Phosphorsäure und Ammoniak enthält, beim Erhitzen für sich und mit Kalilauge Ammoniak abgibt und durch Säuren und Alkalien unter Bildung von Braunstein zerstört wird. Der Farbstoff kommt in zwei Nuancen vor, als Mineralviolett B mit Blaustich und Mineralviolett R mit Rotstich. Beide Pigmente haben einen zarten, nicht sehr brillanten Ton ähnlich dem Kobaltviolett. Daß der Farbstoff als Kalkfarbe unverwendbar ist, geht aus obigem hervor. Über Lichtechtheit und -Verträglichkeit sollen Erfahrungen gesammelt werden. Er ist verwandt mit dem als Orangeviolett und Nürnbergerviolett bekannten Farbstoff.

19. Blaue und grüne Kupferfarben.

Von den in der Natur vorkommenden gefärbten Kupferverbindungen, welche im Altertume, Mittelalter und in der neueren Zeit als Malerfarben verwendet wurden, kommen nur der Azurit oder die Kupferlasur, Bergblau und der Malachit[1]), Berggrün, in Betracht. Letzteres wird noch heute vereinzelt als Künstlerölfarbe verwendet. Beide Mineralien sind basische Karbonate des Kupfers, welche sich durch den Kristallwassergehalt unterscheiden, der die Verschiedenheit der Farbe bedingt. Sie sind heutzutage nur mehr ausnahmsweise im Gebrauche.

Die künstlichen blauen und grünen Kupferfarben lassen sich nach der chemischen Zusammensetzung in drei Klassen bringen: 1. Den beiden obigen Mineralien nachgebildete basische Kupferkarbonate. 2. Verbindungen des Kupfers mit Essigsäure (basische Azetate), die sogen. Grünspane. 3. Gleichzeitig essigsäure- und arsenikhaltige Kupferfarben, die sogen. Giftgrüne.

Zur ersten Klasse gehören die unter den Namen Bergblau,

[1]) Zu unterscheiden von dem Teerfarbstoff „Malachitgrün“.

Bremerblau, Sächsischblau, Himmelblau, Kalkblau[1]), Hamburgerblau, Kasseler- und Neuwiederblau bekannten Farbstoffe, dann das alte Braunschweiger Grün, Bremergrün, Berggrün, der sogen. sächsische Grünspan, das Ölgrün, Erdgrün, Kalkgrün[1]), Erlauergrün, Kupfergrün oder Genteles Grün und Elsnergrün.

Zur zweiten gehören der Grünspan, von dem man deutschen, englischen und französischen unterscheidet und das Casselmanns Grün.

Zur dritten Klasse gehören: das Schweinfurter Grün und das ihm verwandte Scheelesche Grün. Bei diesen Farbstoffen hat die Zahl der Synonyma und Namen für in der Zusammensetzung ganz ähnliche Farbstoffe den Höhepunkt erreicht. Bestimmend für die Aufstellung dieser zum Teil scheinbar als Herkunfts-, Verwendungs- und Nuancebezeichnungen geltenden Namen war die Absicht, die Giftigkeit dieser Präparate zu verschleiern. Nach Mierzinski u. a. sind folgende Namen Synonyma für Schweinfurter- oder Scheeles Grün (also für Giftgrüne) im Gebrauch: Pickelgrün-, Eislebener-, Pariser-, Wiener-, Kasseler-, Saalfelder-, Neuwieder-, Braunschweiger-, Bremer-, Kirchberger-, Baseler-, Brixener-, Eisenacher-, Leipziger-, Leobschützer-, Münchener-, Würzburger-, Zwickauergrün; ferner: Kaiser-, Königs-, Mitis-, Neugrün, Deckgrün, Lackiergrün, Mineralgrün, Berggrün, Kupfergrün, Originalgrün, Staubgrün, Grünspangrün, Hochgrün, Jasnigergrün, Patentgrün, Persischgrün, Malgrün, Jasmingrün, Schwedischgrün, Grundiergrün, Kurrersgrün, Mai-, Moos-, Papagei-, Schober-, Schön-, Schweizer- und Smaragdgrün.

Franz.: Vert Paul Véronèse. Engl.: Emerald-green.

Die als „Ölblau" im Handel vorkommende Kupferfarbe ist ein auf besondere Weise hergestelltes Schwefelkupfer, dessen Name andeuten soll, daß es im Öle haltbar ist und nicht wie die meisten übrigen blauen Kupferfarben durch die freien Säuren der Trockenöle vergrünt.

Alle Kupferfarben werden durch Schwefelwasserstoff geschwärzt. Diese Schwärzung wird nicht wie jene der Bleifarben durch den Luftsauerstoff in unschädlicher Weise aufgehoben, sondern es entsteht dabei in Wasser löslicher Kupfervitriol; die Farbe wird also abwaschbar und gibt in diesem Zustande zu Auswitterungen Anlaß. Am geringsten ist die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auch hier in Öl; sehr beträchtlich in der Wandmalerei. Hier fällt auch die Empfindlichkeit dieser Farben gegen Säuren wie Schweflige Säure usw. ins Gewicht. In Öl werden, wie schon angedeutet, häufig Verfärbungen der Kupferfarben von blau in grün bemerkt, die durch die Bildung von fettsaurem Kupfer aus den Säureu der Malöle verursacht sind. Die blauen und grünen Kupferfarben der ersten Klasse sind wenig brillant im Tone und decken meist schlecht. Sie werden fast nur mehr zum Häuseranstrich verwendet. Alle Kupferfarben sind giftig. Die arsenhaltigen am stärksten. Allerdings sind gerade diese die schönsten. Das Schweinfurter Grün und die ihm ähnlichen

---

[1]) Zu unterscheiden von den gleichnamigen Teerfarbstoffen.

Farbstoffe sind wegen ihrer Giftigkeit von der Verwendung in Innenräumen und zur Tapetenfabrikation ausgeschlossen. In der Kunstmalerei wird es unter den Namen Vert Paul Véronèse, Deckgrün, Emeraldgrün, Smaragdgrün, Französisch Grün meist als Ölfarbe angewendet. Doch ist seine Anwendung hier ebenfalls bedenklich, da es sich u. a. mit Kadmiumgelb nicht verträgt. (Näheres hierüber im nächsten Kapitel.)

Die Erkennung der Kupferfarben ist einfach. Alle diese Farbstoffe schwärzen sich beim Erhitzen auf der Messerspitze, die Grünspane unter Abgabe von Essigsäure; das Schweinfurter Grün gibt hierbei gleichzeitig Arsenikrauch. Alle Kupferfarben lösen sich in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure mit blauer, in Salzsäure mit grüner Farbe und zwar jene der ersten Klasse, soweit sie Karbonate sind, unter Aufbrausen. Diese Lösungen färben sich auf Zusatz von Salmiakgeist prachtvoll lasurblau von gebildeten Kupferoxydammonsalzen. Die arsenikhaltigen Grüne erkennt man beim Erhitzen mit kalzinierter Soda an dem Auftreten eines charakteristischen, an faulenden Knoblauch erinnernden Geruch (Kakodylgeruch).

Unter Bergblau und Berggrün versteht man die früher und vereinzelt noch jetzt als Malerfarben verwendeten Mineralien Malachit und Azurit (Kupferlasur), welche basische Kupferkarbonate sind.

20. Florentinerbraun.

Zu den Kupferfarben gehört auch das Florentinerbraun, auch Van Dyckrot, Römisch Braun und Hatchetts Braun genannt. Es ist dem Pariserblau nahe verwandt und entsteht durch Fällung der Lösung eines Kupfersalzes mit gelbem Blutlaugensalz als braunroter gelatinöser Niederschlag. Dieser Farbstoff wird manchmal den Krappen zugesetzt, um die sog. braunen Krapplacke zu gewinnen. Man erkennt solche Zusätze durch Veraschen des betr. Pigmentes und Digerieren der der dunkel gefärbten Asche mit Ammoniak. Färbt sich diese blau, so war Florentinerbraun im Krappe, d. h. Kupferoxyd in der Asche. Auch diese Kupferfarbe ist nicht hinreichend beständig. Im direkten Sonnenlichte blaßten Aufstriche mit Gummi arabic. als Bindemittel im Sommer in drei Monaten deutlich ab und nahmen außerdem einen grauen Ton an.

Zur Aufnahme in die Normalfarbenskale sind neuerdings vorgeschlagen

für Künstlerfarben: Gelbes Ultramarin, Urangelb, Chromrot, Indigo, Cölinblau, Smalte, Ultramarinviolett, Ultramarinrot;

für Dekorationsfarben: Bleiweiß, Kalk, Chromgelb inkl. Chromgelb zitron, Zinkgelb;

für Anstrichfarben: Kreide, Bleigelb, Mennige.

9. Kapitel.

Über das Verhalten mineralischer Künstlerfarben in Mischung miteinander[1]).

Verträgliche und unverträgliche Mischungen[2]).

Die Kenntnis des Verhaltens der Farbstoffe für sich und in Mischung miteinander ist für Maler von fundamentaler Bedeutung und gehört zum technischen Rüstzeug des werdenden Künstlers wie des Lackierers und Anstreichers. Bekanntlich wurde diesem Gegenstande schon im Altertum Beachtung geschenkt. Vgl. u. a. die Angaben des Vitruv und Plinius über das Schwarzwerden des Zinnobers. Im Mittelalter, wo man sich intensiv mit der handwerklichen Seite der Malerei beschäftigte, wußte man in dieser wie in ähnlichen Fragen empirisch Bescheid. Die altflämischen Schriftsteller des 16. Jahrhunderts unterschieden nach Eastlake diejenigen Farben sorgfältig, die nicht gut untereinander verwendet werden können. Van Mander warnt vor Mischungen von Mennige und Auripigment mit Grünspan. Nach De Mayerne verblaßt (?) Mennige und ist nicht gut in Öl. Über die Unbeständigkeit des Grünspans äußerte sich auch Lionardo da Vinci und empfahl, ihn in Firnißschichten einzuschließen. Bezüglich der Anwendung des Zinnobers erwähnt schon das Straßburger Manuskript, daß diese Farbe von den altflämischen Malern ohne Bedenken gebraucht wurde. Später wandte Rubens den Zinnober viel an, wogegen van Dyck und seine Schüler ihn sorgfältig mieden. Van Mander und De Mayerne erklärten den Indigo für nicht beständig. Das Versinken der Farben im Öle erwähnt u. a. das Mayerne-Manuskript und Cennino hatte schon früher auf die Veränderung der Pigmente beim Feinreiben hingewiesen. Diese und ähnliche Kenntnisse gingen im Laufe der Zeit mehr und mehr verloren. Ursachen hierfür sind teils die sich gegen Ende des Mittelalters allmählich vollziehenden Änderungen in den Ausbildungsplänen für angehende Künstler, wobei der Materialienkunde nicht mehr die frühere Wichtigkeit geschenkt wurde, teils das Aufkommen der fabrikatorischen Herstellung der Künstlerfarben, die den Künstler dem Materiale entfremdete. Die Vernachlässigung dieses Wissenszweiges erschien in der Folge um so mißlicher, als seit Beginn des 19. Jahrhunderts die Entdeckung der neuen Farbstoffe Kadmiumgelb, Zinkgelb, Aureolin, Lithopon usw. das Studium des Verhaltens einer Reihe neuer Farbenmischungen notwendig machte. Doch wurde die Wichtigkeit dieses naturwissenschaftlichen Lehrgegenstandes für Maler in neuerer Zeit wieder erkannt und es wurden von einer großen Anzahl von Künst-

---

[1]) Vgl. den gleichnamigen Aufsatz von A. Eibner in Techn. Mitt. f. Malerei XXIII, S. 124 ff. (1907).

[2]) Es handelt sich hier nicht um die Frage der Verträglichkeit oder Unverträglichkeit von mit Bindemitteln angeriebenen Farben, sondern der Farbstoffe selbst in Mischung miteinander. Die durch ungeeignete Bindemittel hervorgerufenen Erscheinungen des Käsig- oder Grießigwerdens, des Schäumens, Gerinnens usw. beim Mischen der fertigen Farben scheiden hier aus.

lern, Technikern und Fabrikanten praktische Versuche besonders über die Haltbarkeit von Farbenmischungen angestellt. Die empirischen Grundlagen hierfür waren naturgemäß durch intensives Studium an alten Bildern zu schaffen. Gerade diese Erfahrungen dürfen, wie schon erwähnt, von niemanden ohne Berücksichtigung gelassen werden, der sich der gründlichen und praktischen Behandlung dieser Fragen zu widmen hat, da sie sozusagen experimentelles Material bilden. So ist u. a. die Frage, ob Ultramarin und Bleiweiß in Mischung haltbar seien, allein schon und ohne Mithilfe der Naturwissenschaft an zahlreichen mittelalterlichen Ölbildern im bejahenden Sinne gelöst. In zweifelhaften Fällen jedoch, so besonders bei Beantwortung der Frage der Haltbarkeit von Mischungen aus Farben neueren Ursprungs muß die Chemie helfend eingreifen, wenn auch nicht ohne sich des vorhandenen historischen und praktisch künstlerischen Materiales in weitgehendem Maße mitzubedienen.

Daß diese Frage trotz zahlreicher unternommener Untersuchungen noch nicht völlig gelöst ist, zeigt sowohl die stete Wiederkehr dieses Themas in der Fachliteratur als die hierüber noch bestehenden sich vielfach wiedersprechenden Urteile. Es muß allerdings erwähnt werden, daß hierzu auch von Seite einiger Chemiker beigetragen wurde.

Indes ist seit etwa 20 Jahren ein Fortschritt auf diesem Gebiete der Maltechnik nicht zu verkennen, da es während dieser Zeit in Deutschland und im Auslande von berufener privater Seite durch Künstler, Techniker und Fabrikanten von Ruf behandelt wurde und diese Bestrebungen auch von seiten der Behörden unterstützt werden. In neuester Zeit konnte in Deutschland dieser Frage auch von staatlichen Instituten, deren ausschließliche Aufgabe die wissenschaftliche Behandlung maltechnischer Fragen bildet, näher getreten werden. Von diesbezüglichen Vorarbeiten aus dem Auslande sind hier u. a. zu erwähnen die Arbeiten von Mérimée, dann die Versuche von H. Décaux über die Einwirkung des Tageslichtes und elektrischen Lichtes auf die in der Färberei und Malerei angewandten Wasser- und Ölfarben. Auch England, wo zuerst mit exakten historisch-maltechnischen Forschungen vorangegangen wurde und besonders die Aquarellmalerei in hoher Blüte steht, weist sehr ersprießliche Leistungen auf dem Gebiete der Farbenuntersuchung auf. Es sei hier noch auf den Bericht der englischen Regierungskommission vom Jahre 1888 über die Haltbarkeit der Aquarellfarben auf Grund der Untersuchungen von Dr. W. F. Russel und Hauptmann Abney hingewiesen.

In Anlehnung an die Arbeiten der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren wurde in Deutschland zu dem im Titel genannten Thema u. a. von dem auf dem Gebiete der Maltechnik historisch und praktisch forschenden Maler H. Ludwig in dem zweibändigen Werke „Technik der Ölmalerei, Leipzig 1893" Stellung genommen. Die heute schwebenden Fragen über die Beständigkeit von Farbenmischungen aus mineralischen Farbstoffen sind folgende:

1. Wirken alle schwefelhaltigen reinen Farbstoffe wie Zinnober Ultramarin, Kadmiumgelb, Lithopone usw. auf blei- und kupferhaltige Farbstoffe durch Wechselumsetzung ein unter Bildung von schwarzem Schwefelblei bezw. Schwefelkupfer und findet diese gegenseitige Umwandlung durch die ganze Masse des Gemisches hindurch statt?

2. Wie verhalten sich die übrigen nicht schwefelhaltigen künstlichen mineralischen Farbstoffe in Mischung miteinander?

Zur Beantwortung dieser Fragen ist es nötig, den Begriff „unverträgliche Farbenmischungen“ zu definieren. Man versteht hierunter Mischungen zweier mineralischer Farbstoffe, welche durch den Ausgleich der chemischen Affinitäten der einzelnen Bestandteile derselben gegeneinander von selbst und ohne Mithilfe besonderer chemischer Agentien eine Wechselumsetzung oder Wechselzersetzung miteinander eingehen, welche zur vollständigen oder teilweisen Veränderung beider Farbstoffe in chemischer Hinsicht und daher in bezug auf den ursprünglichen Ton der Mischung führt. Derartige Veränderungen kommen fast ausschließlich bei Mischungen von künstlichen Mineralfarbstoffen vor. Reine Erdfarben sind in Mischung permanent. Immer ist es der eine Bestandteil einer Mischung, welcher die Veränderung einleitet; und zwar der chemisch relativ labilere.

Fast immer sind es Farbstoffe salzartiger Natur, zwischen denen derartige Wechselumsetzungen vorkommen. Die Wechselzersetzung, welche zwischen den Bestandteilen des sogen. Brausepulvers, dem doppelkohlensauren Natron und dem Weinstein von selbst stattfindet ist ein typisches Beispiel für derartige Vorgänge bei salzartigen chemischen Verbindungen. Ein weiteres die schon erwähnte Bildung der Lithopone (s. die Bildungsgleichung derselben). Derartige Wechselzersetzungen können schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, wie die des Brausepulvers, oder der Gemische von Schweinfurter Grün und Kadmiumgelb, oder erst bei erhöhter Temperatur unter Mitwirkung von Licht, Feuchtigkeit und des Sauerstoffes der Luft vor sich gehen. Manche, wie jene des Schwerspates mit der Soda, treten erst bei Schmelztemperatur auf. Es ist also die relative Beständigkeit der verschiedenen reinen mineralischen Farbstoffe, welche ihre spontane Wechselzersetsung in Mischung miteinander wahrscheinlich oder unwahrscheinlich macht.

Zur ersten Frage übergehend, wird man die relative Beständigkeit derjenigen Schwefelverbindungen, welche als Farbstoffe vorkommen, als Ausgangspunkt der Betrachtung zu nehmen haben, also von Ultramarin, Kadmiumgelb und Zinnober. Es ist zunächst interessant, Urteile über die Beständigkeit von Mischungen dieser Farbstoffe mit Blei- und Kupferfarben aus Malerkreisen und dann von Chemikern zu hören. H. Ludwig schreibt hierüber:

„Es sei nicht ersichtlich, auf welche Erfahrungen sich diese durch die maltechnische Praxis täglich widerlegte Annahme mancher Maler und Chemiker — derartige Mischungen seien nicht haltbar, gründe“ und fährt dann fort: „Vielleicht bezieht sie sich nur auf schlecht bereitete Farben, oder es kommt die Veranlassung dazu aus

Merimée, „De la peinture à l'huile", wo es vom Auripigmente (Schwefelarsen) heißt, daß bei der Mischung desselben mit Bleiweiß der Schwefel wegen der geringen Affinität des Arsens zu ihm an das Blei tritt. Hierzu ist zu bemerken, daß Merimée den Eintritt der gleichen Reaktion bei Mischungen von Kadmiumgelb und Bleiweiß befürchtete, ohne jedoch eine bestimmte Sorte des ersteren im Auge zu haben. Es ist auf die mangelnde Berechtigung dieser wissenschaftlich ungerechtfertigten und experimentell widerlegbaren Verallgemeinerung besonders hinzuweisen, die bis in die neueste Zeit von einzelnen Chemikern auf die Mischungen von Zinnober und Ultramarin mit Bleiweiß ausgedehnt wurde.

Dagegen ist es erfreulich, daß der Maler H. Ludwig, wie so manch anderer Künstler sich lediglich auf Grund sorgsamer jahrelanger Beobachtung und empirischer Versuche hier auf einen viel sicheren Standpunkt zu stellen vermochte als Chemiker, die von der in diesen Fragen unumgänglich notwendigen maltechnischen Erfahrung nicht Nutzen zogen.

Neuerdings sprach sich E. Friedlein über diesen Gegenstand in ähnlichem Sinne wie Ludwig aus: „Kadmiumgelb, Zinnober, Antimonrot und Ultramarin sind so feste und konstante chemische Verbindungen, daß sie keinen Schwefel an das Bleiweiß abgeben. Es sei nur die einzige Möglichkeit vorhanden, daß diese Farbstoffe freien Schwefel enthalten. Allein eine rationelle Farbenfabrikation sorge dafür, daß dies nicht geschehe". Inzwischen wurde die Frage der zulässigen Farbenmischungen auch von Professor Dr. E. Täuber, Vorstand des chemischen Laboratoriums der Kunstakademie in Berlin beleuchtet, welcher sich in den Münchener kunsttechnischen Blättern III. Jahrg. Nr. 1 wie folgt äußerte: „Zinnober und Kadmium wirken auf Bleiweiß nicht verändernd ein:" und außerdem: „Freier Schwefel wirkt auf Bleiweiß in Öl bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein." Täuber berührt sodann in dem erwähnten Aufsatze noch die Selbstoxydation des durch Schwefelwasserstoff geschwärzten Bleiweißes im Lichte zu dem weißen schwefelsauren Blei und schließt mit der Bemerkung, daß „eine Bleiweißgefahr für die Ölmalerei nicht besteht", ein Urteil, dem man sich im allgemeinen aber nicht bedingungslos anschließen kann.

Grundlegend für die Beurteilung der vorliegenden Frage ist die Erwägung, daß die hier in Frage kommenden Farbstoffe tatsächlich relativ beständige bezw. wie der Zinnober außerordentlich feste und in Wasser unlösliche Schwefelverbindungen sind und daß daher ihre Einwirkung auf Blei- und Kupferfarben nicht als von vornherein wahrscheinlich anzunehmen ist und zwar um so weniger, wenn man das vorhandene zahlreiche Beweismaterial in Galerien alter Bilder in Rücksicht zieht.

Will man dieses jedoch vernachlässigen, so bleibt unter Außerachtlassung der Wahrscheinlichkeitsgründe nur der Weg der naturwissenschaftlichen Untersuchung. Hierbei ist zu bemerken, daß alle Angaben über Versuche betreffend die Verträglichkeit von schwefelhaltigen Farbstoffen mit Blei- und Kupferfarben nur sehr relativen

Wert besitzen, solange nicht vorher der Beweis geliefert ist, daß die verwendeten Farbstoffe rein waren. Diesbezüglich ist folgendes zu erwähnen:

1. Die größte Anzahl der im Handel vorkommenden Zinnobersorten enthält freien Schwefel oder Schwefelverbindungen, die mit Kalilauge entfernbar sind. Die hellsten Marken von Karminzinnober enthalten meist ganz beträchtliche Mengen solcher Verunreinigungen, die von der Fabrikation herrühren.

2. Sehr viele Handelssorten von Bleiweiß enthalten den von der Fabrikation herrührenden oder absichtlich zugesetzten Bleizucker.

Versuche mit diesen unreinen Farbstoffen ergaben folgendes:

1. Schwefelhaltige Zinnober verfärben sich beim Kochen mit Bleizuckerlösung, sowie mit reinem von Bleizucker befreitem Beiweiß innerhalb zwei Stunden in dunkelbraunrot.

2. Entschwefelte Zinnober behalten bei gleicher Behandlung mit diesen Agentien innerhalb derselben Zeit ihren Farbton.

3. Reines künstliches schwefelfreies Ultramarin, verfärbt sich bei zweistündigem Kochen mit Bleizuckerlösung sehr stark in schwarzblau und, wie Kleemann schon vor längerer Zeit beobachtet hat, auch mit bleizuckerhaltigem Bleiweiß, bleibt dagegen beim Kochen mit reinem Bleiweiß und Wasser innerhalb der gleichen Zeit im Tone unverändert.

4. Kadmiumgelb zitron wird weder durch Kochen mit Bleizuckerlösung noch mit Bleiweiß und Wasser innerhalb der gleichen Zeit im Tone nach Schwarz hin verändert.

Hieraus folgt, daß unter den genannten Versuchsbedingungen reiner künstlicher Zinnober und Kadmiumgelb zitron gegen das technische bleizuckerhaltige Bleiweiß unempfindlich sind, während Ultramarin nur mit reinem Bleiweiß sich im Tone unverändert hält.

In den Fällen, in welchen Verfärbung beobachtet wurde, ist sie durch Bildung von Schwefelblei verursacht, die beim Zinnober nicht durch den chemisch gebundenen, sondern durch den mechanisch beigemengten, als Verunreinigung vorhandenen Schwefel, beim Ultramarin durch partielle Zersetzung desselben durch die aus dem unreinen Bleiweiß abgespaltene Essigsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff verursacht ist.

Die so verschiedenen Angaben über die Beständigkeit der drei genannten Farbstoffe in Mischung mit Bleiweiß[1]) sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in jenen Fällen, wo Farbenveränderungen beobachtet wurden, die verwendeten Farbstoffe nicht frei von den genannten Verunreinigungen waren. Zur Beantwortung der Frage, ob sich Mischungen dieser Farbstoffe, sobald sie von diesen befreit sind, längere Zeit hindurch halten, ist die Erwägung grundlegend, daß die Farben durch Anreiben mit den in der Malerei üblichen

[1]) Vgl. über diesen Gegenstand die Aufsätze von Dr. Rübenkamp. Techn. Mitt. f. Malerei XXIII (1907), S. 195 und A. W. Keim, ebenda S. 212.

Bindemitteln wie z. B. Öl teils weitgehend geschützt werden, teils besondere, noch nicht allseitig erkannte Veränderungen erleiden können, die von den natürlichen durch Licht, Luft, Wärme und Wasser verursachten wesentlich verschieden sind. Es sind also nur diese letzteren Agentien zur Einwirkung zu bringen, um die ev. mögliche Wechselumsetzung der Farbstoffe zu begünstigen, bezw. einzuleiten. Hieraus ergibt sich folgende Art der Dauerversuche:

Man reibt die auf Reinheit geprüften Farbstoffe möglichst in äquivalentem Mengenverhältnis mit destilliertem Wasser an und setzt sie in verschlossenen Flaschen dem direkten Sonnenlichte und der Sonnenwärme aus. Diese Anwendung stellt einen forcierten Versuch dar, da infolge der hierbei stattfindenden innigen Berührung der Farbstoffe mit dem im direkten Lichte und in der Wärme chemisch wirkenden Wasser der Eintritt von Wechselzersetzung der gemischten Farbstoffe fast verbürgt war, falls die betr. Farbstoffe überhaupt fähig waren, sich gegenseitig zu verändern. Es scheint daher zur verhältnismäßig raschen Orientierung über die Verträglichkeit von Farbstoffen in Mischung miteinander diese Versuchsanordnung geeigneter als Ölfarbenaufstriche und sogar exakter als diese, da sie besonders begünstigende oder ungünstige Nebenumstände ausschließt. Wenn auf dem ersten Wege die Unverträglichkeit der Farben in Mischung konstatiert ist, entsteht erst in zweiter Linie die Frage, in welchem Grade ein Bindemittel schützend wirkt. Um auch diese zu beantworten, wurde eine Reihe korrespondierender Versuche mit Ölfarbenaufstrichen unternommen. Die größte stattgehabte Belichtungsdauer beträgt drei Jahre. Wenn diese auch keine endgültigen Schlüsse erlaubt, so gestattet sie doch im Zusammenhalt mit den an alten Bildern beobachteten Erscheinungen solche von weitgehender Sicherheit. Zur besseren Beurteilung des Wertes derartiger forcierter Belichtungsversuche möchte ich noch erwähnen, daß nach photometrischen Messungen des englischen Physikers Abney, der in Gemeinschaft mit Dr. Russel die erwähnten Versuche über die Lichtechtheit englischer Aquarellfarben ausführte, die Stärke des Lichtes, das auf die Aquarellbilder im South Kensingtonmuseum einwirkt, den 40. bis 90. Teil der Stärke der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes auf die Aquarellfarben seiner Versuchsreihen betrug und daß diese 1 Jahr und 9 Monate dauernde Beleuchtung der Proben einer solchen von ungefähr 485 Jahren durch gewöhnliches Museumslicht entspricht. Hieraus geht hervor, daß derartige Versuche eine sehr bedeutende Beweiskraft besitzen und es ist darauf hinzuweisen, daß alle bisherigen und künftigen derartigen Belichtungsversuche in Relation zu den normalen Verhältnissen, unter denen Anstriche, Tapeten und Bilder dem Lichte ausgesetzt sind, zu bringen wären, um ein richtiges Bild ihres Wertes zu geben.

Die korrespondierenden Versuche ergaben zunächst folgende Resultate bezüglich der Mischungen von schwefelhaltigen Farbstoffen mit Bleiweiß.

A. Haltbare Mischungen.

Versuchsreihen:

Gemische von Bleiweiß und	I. Gemische in destilliertem Wasser angerieben in Flaschen		II. Ölfarben-aufstriche
	nach 1 Jahr	nach 3 Jahren	nach 3 Jahren
Ultramarin	unverändert	unverändert	unverändert
Sogen. Bergzinnober	"	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert
Karminzinnober	"	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert
Patentzinnober	"	unverändert	fast unverändert

Die beim sogen. Bergzinnober und Karminzinnober nach einem Jahre beobachtete oberflächliche Schwärzung der mit Wasser angeriebenen Mischungen ist, wie nachgewiesen wurde, nicht durch die Bildung von Schwefelblei, sondern durch den natürlichen Übergang des Zinnobers in die schwarze Modifikation verursacht. In Öl hielten sich jedoch auch diese Mischungen infolge der schützenden Umfüllung unverändert [1]).

B. Bedingt haltbare Mischungen.

Versuchsreihen:

Gemische von Bleiweiß und	I. Gemische in destilliertem Wasser angerieben in Flaschen		II. Ölfarben-aufstriche
	nach 1 Jahr	nach 3 Jahren	nach 3 Jahren
Kadmium zitron	unverändert	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert
Kadmium dunkel	"	unverändert	unverändert
Kadmium orange	"	oberflächl. schwarz, mißfarbig; im Innern unverändert	oberflächl. schwarz; im Innern unverändert

Die Verfärbungen, welche die Mischungen von Kadmium zitron und Kadmium orange mit Bleiweiß ergaben, sind allerdings auf Wechselwirkung zwischen beiden Farbstoffen zurückzuführen, doch erfolgte diese nicht durch die ganze Masse des Gemisches hindurch, sondern nur an der belichteten Außenseite. Die chemische Reaktion beider wurde also durch Belichtung eingeleitet und erstreckte sich nur soweit, als dieses in die Tiefe vordrang. Außerdem wurde bereits erwähnt, daß die Verschnittsorten des Kadmium zitron, be-

[1]) Nach Beobachtungen von A. W. Keim dunkeln Mischungen von Zinnober mit Kremserweiß und Zinkweiß in Öl weit weniger nach als Aufstriche von reinem Zinnober.

sonders wenn sie Zinksulfhydrat enthalten, unbeständig sind und daher zur Schwärzung von Bleiweiß Anlaß geben können. Da überdies alle drei Kadmiumsorten in Öl das Bleiweiß unverändert ließen, so ist die Frage der Verträglichkeit des reinen Kadmiumgelb mit Bleiweiß in günstigem Sinne beantwortet.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß für die Kunst- und Dekorationsmalerei die hier behandelten Farbstoffe nur im reinsten Zustande, d. h. frei von den von der Fabrikation herrührenden Verunreinigungen geliefert werden sollen.

Über das Verhalten der übrigen mineralischen Farbstoffe in Mischung miteinander liegen ebenfalls seit langer Zeit vereinzelte Beobachtungen vor. Eine i. J. 1888 von der Firma Schmincke & Co. herausgegebene Tabelle zeigt neben den permanenten und den der Veränderung am Lichte unterworfenen Farben die verträglichen und unverträglichen Mischungen in sehr anschaulicher Weise, doch ist die Übersicht über die Zahl der letzteren infolge der Anlage der Tabelle erschwert. Tatsächlich ist es eine sehr geringe Anzahl von mineralischen Farbstoffen, die in Mischung mit anderen Farben Anlaß zur Änderung des ursprünglichen Mischtones geben, wie die folgende Tafel zeigt.

Tabelle I.

Es verändern die Farbe Mischungen von:

A. Gelben Chromfarben bezw. Mischungen derselben mit Blau nämlich von:

1. Zinkgelb mit { Kremserweiß, Zinkweiß, Neapelgelb, Kobaltblau, Cölinblau, Ultramarin.
2. Zinkgrün mit { Kremserweiß, Neapelgelb, Kadmiumgelb dunkel, Chromrot.
3. Zinnobergrün mit { Zinnober, Kobaltgrün.
4. Gelber Ultramarin (Chromsaures Baryum) mit { Kremserweiß, Neapelgelb, Cölinblau, Kobaltgrün.
5. Chromgelb mit Kobaltgrün.
6. Chromgelb dunkel mit Kadmiumgelb dunkel.

B. Anderen Farben

nämlich von:

7. Schweinfurtergrün oder Deckgrün mit { Cadmiumgelb hell und dunkel, Saturnrot, Ultramarin, Zinnober.
8. Pariserblau mit Zinnober.

Die Tabelle weist nur acht in Mischung unverträgliche Farbstoffe auf. Davon gehören sechs der Reihe der gelben Chromfarben an. Diese sind, wie erwähnt, an sich schon mehr oder weniger unbeständig. Denkt man sich diese von der Verwendung ausgeschlossen, so bleiben nur noch zwei Farbstoffe, das Schweinfurtergrün und das Pariserblau übrig, die beide zu vermeiden wären, falls sie in Mischung mit den in der Tabelle aufgeführten Farbstoffen

beide gleich schädlich wirken würden, was jedoch nicht der Fall ist.

Durch diese Art der Darstellung des Gegenstandes, der wissenschaftlich begründet ist, wird die Furcht der Künstler vor den Mischfarben in ähnlicher Weise reduziert werden können, wie die vor dem Schwefelwasserstoff.

Aus der Tabelle ergibt sich ferner, daß die Gemische der sechs Chromfarben mit den anderen Pigmenten gar nicht zu den unbeständigen Farbenmischungen gehören, da nicht beide, sondern nur einer derselben und zwar infolge seiner Unbeständigkeit im Lichte sich veränderte.

Bei näherem Eingehen auf das Thema ergeben sich folgende Gesichtspunkte, nach welchen bei tatsächlich in Mischung unverträglichen Farbstoffen die Veränderungen zu beurteilen sind.

I. Innerhalb welcher Zeit entsteht die Veränderung?

II. Besteht dieselbe in Vertiefung des ursprünglichen Mischtons (Nachdunkeln) oder in Farbenumschlag?

III. Findet die Änderung der Farbe durch die ganze Masse der Mischung hindurch oder nur teilweise, bezw. oberflächlich statt?

Die aufgeführten und geprüften Mischungen wiesen nach diesen Gesichtspunkten bedeutende Unterschiede auf, die in der folgenden Tabelle gezeigt werden sollen. Maßgebend für die Reihenfolge der einzelnen Nummern ist die Zeit, innerhalb welcher die Veränderungen erfolgten. Art und Umfang derselben nach den Gesichtspunkten I—III ist bei den einzelnen Nummern angegeben.

Tabelle II.

(Versuchsanordnung: Pigmente in destilliertem Wasser angerieben.)

a) Eintritt der Veränderung nach einigen Stunden bezw. Tagen.

	Änderung des Mischtones: (Nr. I und II)	Umfang der Veränderung beider Farbstoffe (Nr. III):
1. Schweinfurter Grün und Kadmium hell u. dunkel	von grün in tiefschwarz	durch die ganze Masse
2. Zinkgelb und Kremserweiß	von hellgelb in goldorange	„ „ „ „
Zinkgelb und Zinkweiß	von hellgelb in goldgelb	

b) Eintritt der Veränderung nach ½ Jahr.

	Änderung des Mischtones:	Umfang der Veränderung beider Farbstoffe:
3. Zinkgelb u. Neapelgelb	von hellgelb in grünlichgelb	oberflächlich

c) Eintritt der Veränderung nach 1 Jahr.

	Änderung des Mischtones:	Umfang der Veränderung beider Farbstoffe:
4. Zinkgelb u. Ultramarin	schwach graue Schichte an der Oberfläche	fast unverändert
5. Chromgelb dunkel und Kadmiumgelb dunkel	in orange	nicht durch die ganze Masse
6. Chromgelb hell u. Kobaltgrün	in bräunlichgrün	„ „ „ „ „

	Änderung des Mischtones:	Umfang der Veränderung beider Farbstoffe:
7. Schweinfurter Grün und Saturnrot	in schmutziggraugrün	teilweise verändert
8. Schweinfurter Grün und Ultramarin	schwach mißfarbig	größtenteils unverändert
9. Schweinfurter Grün und Zinnober	„ „	„ „

d) Eintritt der Veränderung nach 3 Jahren.

	Änderung des Mischtones (Nr. I und II):	Umfang der Veränderung beider Farbstoffe (Nr. III):
10. Zinkgelb und Kobaltblau	in schwachbräunlichgrün	oberflächlich
11. Zinkgelb und Ultramarin	in bräunlichgrün	„
12. Schweinfurter Grün und Ultramarin	stellenweise schwärzlich blaugrün bis schwarz	teilweise unverändert
13. Schweinfurter Grün und Zinnober	mißfarbig (wahrscheinlich durch Schwärzung des Zinnobers)	größtenteils unverändert
14. Pariserblau und Zinnober	Separation nach dem spez. Gewicht	

Aus dieser Tabelle ergibt sich zunächst, daß nur drei Mischungen wegen der Schnelligkeit der bei ihnen eintretenden Verfärbung sehr bedenklich sind, nämlich jene von Schweinfurter Grün mit allen Kadmiumsorten, dann von Zinkgelb mit Bleiweiß und von Zinkgelb mit Zinkweiß (Nr. I). Da bei diesen die Veränderung durch die ganze Masse erfolgt, so muß sie auch im dünnen Auftrage bemerkbarer und stärker sein als bei anderen Mischungen mit weniger tiegreifender Veränderung der Masse. Solche Mischfarben wären also in erster Linie auszuschließen. Daß ferner die Schwarzfärbung der Gemische von Kadmiumgelb und Schweinfurter Grün maltechnisch weit bedenklicher erscheint, als die Verfärbungen der hellgelben Mischungen aus Zinkgelb und Bleiweiß usw. in ein dunkles Gelb, liegt auf der Hand (Nr. II).

Es folgt aus der Tabelle außerdem, daß alle Mischungen, die sich bis zu einem Jahre und darüber hielten, nach eingetretener Verfärbung nur geringe stoffliche Veränderung aufwiesen und daher maltechnisch unbedenklicher sind als die ersterwähnten (Nr. III). Es sind dies solche Mischungen mit gelben Chromfarben, bei welchen nur diese und nicht auch der zweite Komponent der Mischung sich änderten und die wie schon angeführt, nicht zu den unverträglichen Mischungen gerechnet werden können.

Es ergibt sich also aus Betrachtung der Tabelle II ein ähnlicher Schluß wie aus der ersten. Bei Ausschluß der gelben Chromfarben vermindert sich die Zahl der unzuläßlichen Farbenmischungen sehr stark. Bezüglich des Schweinfurter Grün wäre noch zu erwähnen, daß es mit allen Kadmiumfarben, auch mit Kadmiumrot fast gleich rasch reagiert, daß es sich dagegen mit anderen Farbstoffen durchaus

nicht so rasch verändert wie mit Kadmiumgelb, ergibt sich aus Tabelle II. Da aber auch diese Veränderungen sich schon innerhalb 1—3 Jahren sehr deutlich zeigen und da das Schweinfurter Grün auch in Öl nicht ganz beständig ist, selbst in diesem sonst schützenden Mittel sich mit Kadmiumgelb schwärzt und gegen Schwefelwasserstoff empfindlich ist, so wäre seine Verwendung in der Kunstmalerei überhaupt auszuschließen. Falls jedoch ein Künstler es wegen seiner Brillanz und zur Erzielung besonderer Effekte zu verwenden wünscht, so wäre, es um seine schädliche Wirkung auf andere Farben aufzuheben, nach Lionardo da Vinci zwischen Firnisschichten hermetisch einzuschließen.

Endlich ist zu bemerken, daß die Veränderungen, welche die Schwefelfarben Kadmiumgelb und Ultramarin mit Schweinfurter Grün erleiden, nicht Beweise für ihre relativ große Unbeständigkeit sind, sondern den Hinweis ergeben, daß Schweinfurter Grün wegen seiner leichten Zersetzlichkeit — Abgabe von Essigsäure und arseniger Säure, welche die beiden Farbstoffe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff angreifen — nicht verwendet werden sollte.

Bezüglich der in der Tabelle von Schmincke & Co. aufgeführten Mischung von Pariserblau mit Zinnober ist aus Tabelle II ersichtlich, daß sie keineswegs zu den chemisch unbeständigen gehört. Die Ursache der eintretenden optischen Veränderung ist auch keine chemische, sondern eine physikalische und liegt in der Trennung der beiden Farbstoffe nach ihren spez. Gewichten. Der schwere Zinnober sinkt zu Boden und so entsteht eine Verdunkelung des Mischtones.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei anderen Mischungen von Farbstoffen verschiedenen spez. Gewichtes wie von Caput mortuum und Pariserblau gemacht. Auch das Ausblauen der Zinkgrüne gehört hierher. Auch diese Mischungen sind nicht zu den im chemischen Sinne unverträglichen zu rechnen. Durch Verwendung rasch trocknender Bindemittel wäre diese Erscheinung vermieden.

Anhangsweise möchte ich noch über Versuche bezüglich der Beständigkeit des Farbstoffes Lithopon für sich und in Mischung mit Bleiweiß berichten.

1. Lithopon (Marke unbekannt) in Öl aufgestrichen, veränderte die Farbe bei beständiger Belichtung innerhalb zwei Jahren nicht.

2. Lithopon Rotsiegel, Grünsiegel und Gelbsiegel mit arabischem Gummi auf Papier aufgestrichen und unter Glas belichtet änderten sich innerhalb zwei Jahren und acht Monaten nicht.

3. Lithopon Grünsiegel in destilliertem Wasser änderte sich innerhalb zwei Jahren und acht Monaten nicht.

4. Ein Gemisch von Lithopon, Grünsiegel und Bleiweiß in destilliertem Wasser änderte innerhalb zwei Jahren die Farbe nur sehr unbedeutend (schwaches Grau).

5. Ein Gemisch von Lithopon (Marke unbekannt) mit Bleiweiß in destilliertem Wasser war innerhalb 14 Monaten besonders an der dem Lichte zugekehrten Seite stark schwarzfleckig geworden.

Die unter 1—3 aufgeführten Sorten von Lithopon sind also weitgehend lichtecht. Die neuesten Methoden, diesen Farbstoff licht-

echt zu machen sind folgende: 1. das Verfahren von Prof. W. Ostwald und E. Brauer, wonach der Glühprozeß und das Abschrecken unter Abschluß von Luft (Sauerstoff) und Überleiten eines indifferenten Gases in geschlossenen Röhren vorgenommen wird. 2. Das Verfahren von Ostwald und Brauer, wonach der fertige Farbstoff mit solchen wasserlöslichen nicht sauer reagierenden Alkalisalzen digeriert, oder vermahlen wird, die auf Zinksalzlösungen fällend wirken und 3. die Methode von H. Allendorf, nach der der fertigen Lithopone Seifen der Erdalkalien oder des Aluminiums zugesetzt werden.

Zur raschen Orientierung darüber, ob zwei Farbstoffe in Mischung miteinander sich infolge chemischer Wechselzersetzung oder vorhandener fremder Beimengungen im Laufe der Zeit verändert werden, dient folgende Probe: Man mischt möglichst gleiche Raumteile der Farbstoffe in destilliertem Wasser, gibt von der Mischung in zwei Proberöhren und erhitzt den Inhalt der einen langsam bis zum Kochen. Es tritt sodann in allen Fällen, wo die Farbstoffe nach kürzerer oder längerer Zeit infolge von Wechselzersetzung oder Unreinheit eine Tonveränderung zeigen, eine Verfärbung der gekochten Probe ein, deren Stärke durch Vergleich mit der nicht gekochten beurteilt werden kann. Unter dem Einflusse der Hitze findet die chemische Wechselwirkung so rasch statt, daß man sie bequem beobachten kann. Man kann auf diese Weise die Verfärbungen der Gemische von Schweinfurter Grün mit Kadmiumgelb und Mennige, sowie die der gelben Chromfarben mit Bleiweiß und Zinkweiß in wenigen Minuten sich vollziehen sehen, während z. B. Gemische von Zinkgelb und Kobaltblau oder Zinnober und Pariserblau, bei welchen Wechselzersetzung nicht eintritt, ihre Farbe beibehalten.

Faßt man die Resultate dieser empirischen Proben zusammen, so ergibt sich, wie schon erwähnt, daß die Gefahr der unverträglichen Mischfarben an sich schon nicht sehr groß ist, wenn das Schweinfurter Grün ausgeschlossen wird und überhaupt kaum mehr besteht, wenn man den Gebrauch der gelben Chromfarben beschränkt.

Diesen Verhältnissen hat die deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren bei Aufstellung ihrer Normalfarbenskala vollauf Rechnung getragen. Die dort aufgeführten Farbstoffe entsprechen nicht nur für sich den Anforderungen an Lichtechtheit und Beständigkeit in Bindemitteln durchaus, oder soweit sie unentbehrlich sind, in weitgehendem Maße, sondern sind auch in Mischung miteinander verträglich. Bei allgemeiner Annahme dieser Skale für die Zwecke der Lackierei, Dekorations- und Kunstmalerei würde also die Gefahr der chemischen Veränderung bei Mischfarben überhaupt wegfallen und den Interessenten ein sorgenfreieres Arbeiten ermöglicht werden. Daß diese Normalfarbenskala auch für die chromatischen Bedürfnisse des Künstlers hinreicht, wurde schon wiederholt erwähnt. Unter diesen Voraussetzungen wäre also die Aufstellung einer Tabelle der in Mischung miteinander unverträglichen mineralischen Farbstoffe unnötig.

Über die Verträglichkeit der verschiedenen natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe in Mischung miteinander und mit mineralischen Farben liegen zurzeit noch nicht hinreichende Erfahrungen vor. Bei späterer Aufstellung einer Liste solcher Farbstoffmischungen müßten naturgemäß alle sehr lichtunechten künstlichen organischen Farbstoffe a priori ausgeschlossen werden.

10. Kapitel.

Gesundheitsschädliche bezw. giftige mineralische Malerfarbstoffe

im Sinne der Vorschriften betr. den Handel mit Giften für das Deutsche Reich vom 29. November 1894.

Gesundheitsschädliche Malerfarbstoffe finden sich zumeist unter den künstlichen mineralischen Farben. Der Grund hierfür ist die schädliche Wirkung, welche die Verbindungen zahlreicher Schwermetalle auf den tierischen Organismus äußern. Nicht alle giftigen mineralischen Farbstoffe haben gleich starke Wirkung. Tödliche Gifte sind hauptsächlich das Schweinfurter Grün und die übrigen Kupfer-Arsenfarben. Die Bleifarben gehören zu den sogen. schleichenden Giften. Am stärksten unter diesen wirkt das Bleiweiß.

Die physiologische Wirkung der giftigen Malerfarbstoffe beruht zumeist auf der teilweisen Überführung dieser in Wasser unlöslichen Stoffe in lösliche Bestandteile durch die Magensäure und den Übertritt derselben in das Blut. In Säuren absolut unlösliche Farbstoffe könnten selbst dann nicht giftig wirken, wenn das ihnen zugrunde liegende Schwermetall giftige in Wasser lösliche Salze zu bilden imstande ist. Daher ist der Zinnober, obwohl er eine Quecksilberverbindung ist, ungiftig.

Die folgende Zusammenstellung der gesundheitschädlichen Farben ist nach dem giftigen Prinzip der betr. Farbstoffe getroffen und macht auf Vollständigkeit keinen Anspruch, da nicht alle Synonyma aufgezählt sind.

Gesundheitschädlich sind:

1. Alle Bleifarben: Bleiweiß und dessen Verschnittsorten, Kasseler Gelb, Neapelgelb, Bleigelb (Glätte, Massicot), Mennige (Saturnrot), Bleibraun, Chromgelb, Chromrot.
2. Alle gelben und roten Chromfarben und deren Mischungen mit Blau: Chromgelb, Chromrot, Zinkgelb (gelbes Ultramarin), Strotiangelb, die Chromgrüne, Zinkgrüne (grüne Zinnober).

   Die Giftigkeit der Farben, welche nur Chrom als Chromsäureverbindung und kein Blei enthalten, ist nicht so groß als die der Bleifarben. Die Chromoxydfarben sind dagegen ungiftig.

3. Alle Kupferfarben und besonders die Kupferarsenikfarben: Bergblau, Berggrün (echtes Malachitgrün), Ölgrün, Braunschweiger Grün, Grünspan, Schweinfurter Grün, Scheeles Grün, Neuwiedergrün usw.
4. Arsen- und Antimonfarben: Auripigment, Realgar (Königsgelb, Rauschgelb), Antimonzinnober.
5. Uranfarben: Urangelb.
6. Quecksilberfarben: Skarletzinnober (Jodquecksilber).

Manche an sich ungiftige Farbstoffe enthielten früher geringe Mengen aus den verwendeten Mineralien stammender giftiger und fremder Beimengungen, wie z. B. die Smalte, welche früher meist arsenhaltig war.

Nichtgiftige Malerfarben.

Hierzu gehören alle Farben, welche entweder keinen Bestandteil enthalten, der in lösliche Form gebracht giftig wirken könnte, oder solche, welche derartige Metalle zwar enthalten. aber durch den Organismus auch nicht spurenweise in lösliche Form übergeführt werden können. Hierzu gehören von den natürlich vorkommenden Farbstoffen:

1. Alle weißen und bunten Erdfarben wie: Kreide, Gips, Spat, Ton, Ocker und Sienaerden[1]), die natürlichen roten Erdfarben, Bolus, Pozzuolanerde, Grünerde, Umbra, Mineralschwarz usw.
2. Von den künstlichen Mineralfarbstoffen: Zinkweiß, Kadmiumgelb, Marsgelb, die roten Eisenoxydfarben, Zinnober, Ultramarin, Kobaltblau, Kobaltviolett, dunkel, die Chromoxydgrüne und die Schwarzpigmente.

Das an der Grenze zwischeu den mineralischen und organischen Farbstoffen stehende Pariserblau ist ungiftig. Es enthält nicht die giftige Blausäure, sondern ist das Eisensalz der ungiftigen Ferrozyanwasserstoffsäure.

---

[1]) Im Malerbuche von Eyth u. Meyer wird die Sienaerde irrtümlich als giftig bezeichnet.

B. Organische Farbstoffe.

Einleitung.

Begriffe: Organische Substanzen oder Kohlenstoffverbindungen; organische Farblacke.

Die in diesem Buche getroffene Einteilung der Farbstoffe nach ihrer chemiscben Zusammensetzung in mineralische oder anorganische und organische soll die großen Unterschiede in der Beständigkeit der Farbstoffe beider Klassen hervorheben.

Die bisher behandelten Farbstoffe gehören dem Mineralreiche an und, sind wie schon kurz angedeutet, in bezug auf Beständigkeit im allgemeinen und von Ausnahmen abgesehen fundamentell verschieden von den organischen. Die tägliche Erfahrung lehrt, daß die Produkte des pflanzlichen und tierischen Lebens verhältnismäßig veränderlich sind. Alle organischen Farbstoffe sind solchen Ursprunges und müssen daher unbeständiger sein als die dem Mineralreiche entstammenden. Am augenscheinlichsten ist ihre Lichtempfindlichkeit. Sie sind außerdem nicht durchaus säure- oder alkalibeständig. Daß viele von ihnen in der Maltechnik seit den ältesten Zeiten verwendet werden, liegt zum Teile daran, daß manche anorganischen Farbstoffe nicht alle in der Malerei wünschenswerten Eigenschaften besitzen. So kennt man z. B. außer dem Zinnober kein reines anorganisches Rotpigment und suchte naturgemäß in dem Krappe oder Karmin Ersatz hierfür. Ferner lassen sich die in der Ölmalerei wichtigen Lasurfarben fast nur aus organischen Pigmenten erhalten und endlich wurde von jeher, wenn auch nicht immer zum Vorteile der Bildwerke als bestimmend für die Auswahl eines in der Malerei zu verwendenden Farbstoffes fast nur seine Schönheit und angenehme Anwendbarkeit betrachtet. So kam es, daß schon in den ältesten Zeiten die Palette des Künstlers die heterogensten Farbstoffe aufwies. Unter den ältesten organischen ist der Saft der Purpurschnecke (purpurissum) der bekannteste. Ihm folgten Indigo und Krapplack, wenn auch zuerst nur als Textilfarbstoffe. Die Miniaturisten des frühen Mittelalters verwendeten nach Berger Schwertelgrün (aus der Schwertlilie), Lauchgrün, das Gelb der Gelbbeeren (gelbe Lacke), Lackmus und das Tournesol des Krebskrautes. Nach der Entdeckung von Amerika kamen hinzu die Extrakte der brasilianischen Farbhölzer, dann Cochenille-Karmin in den verschiedenen Abarten als Florentinerrot, Venezianerrot, Rosette, Rosalack usw. Auch damals wurden solche Farbstoffe schon gefälscht bezw. verschnitten. So kommt z. B. mit Rotholzlack versetzter Karmin vor (Berger). Ein großer Teil dieser Farbstoffe wird noch heutzutage in der Kunst- und Dekorationsmalerei angewandt, obwohl ihre Vergänglichkeit sie ausschließen sollte.

Zum Verständnis des Wesens der organischen Farbstoffe, wie überhaupt der organischen Verbindungen, wozu auch die meisten Bindemittel der Maltechnik gehören, diene eine kurze

Charakteristik der organischen Verbindungen.

Die Lehre von den organischen Stoffen, d. h. den Produkten des organischen Lebens der Pflanzen und Tiere nennt man auch die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, weil in allen diesen Verbindungen Kohlenstoff als hauptsächlicher Bestandteil enthalten ist. Die organischen Verbindungen bestehen nur aus wenigen Elementen, in chemischer Verbindung mit Kohlenstoff. Die einfachsten sind die sogen. Kohlenwassertoffe, d. h. Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese bilden eine große Gruppe von organischen Verbindungen, welche sich wieder in Untergruppen teilt. Andere organische Stoffe enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff. Alle Stoffe, welche unter den Namen Alkohole, Karbonsäuren, Ester, Äther zusammengefaßt werden, ferner komplizierte Verbindungen wie die Zucker, Stärke, Zellulose, die Gummiarten, dann die Öle, Fette, Wachse und Harze enthalten nur die drei genannten Elemente. Auch die Farbstoffe der Krappwurzel, das Alizarin und Purpurin, der Karmin usw. enthalten keine anderen Elemente.

Tritt zu diesen noch Stickstoff, so entsteht eine neue große Klasse organischer Stoffe, die sog. organischen Stickstoffverbindungen. In diese gehören die meisten natürlichen Heilmittel und Gifte, die sog. Alkaloide wie Chinin, Strychnin, dann künstliche therapeutische Präparate, wie Antipyrin, Phenazetin, usw., auch natürliche Farbstoffe wie Indigo usw., ferner die organischen Explosivstoffe wie Nitroglyzerin, Schießbaumwolle und das Zelluloid. Hieran schließt sich die fast unübersehbare Reihe der künstlichen oder Teerfarbstoffe.

Gesellt sich noch Schwefel und Phosphor zu diesen vier Elementen so erhält man die Eiweißstoffe, Eidotter, das Kasein und die tierischen Leime, das Thioindigorot. Die Zahl der aus diesen wenigen Elementen zusammengesetzten in der Natur vorkommenden oder künstlich darstellbaren organischen Verbindungen übertrifft jene aller mineralischen Stoffe bei weitem. Ihre relative Unbeständigkeit gegenüber den letzteren beruht wie bei allen Produkten eines organischen Lebensprozesses auf dem Bestreben, in einfachere Produkte zu zerfallen, als deren letzter beständiger Bestandteil der Kohlenstoff in elementarer Form erscheint. Alle diese Verbindungen haben also das Bestreben im allgemeinsten Sinne des Wortes zu verkohlen. Es ist daher unabwendbar und nicht unerwartet, wenn eine Ölfarbe, die aus einem mineralischen Farbstoffe und dem Bindemittel Öl besteht, im Freien in wenigen Jahren durch Veränderung des Bindemittels so umgewandelt wird, daß sie mürbe und bröckelig geworden abfällt, d. h. daß das organische Bindemittel den Einflüssen der Witterung viel weniger widersteht als der mineralische Farbstoff. Daß diese Erscheinung schon auftritt, ehe eine tiefergreifende chemische Einwirkung auf

das Ölbindemittel erfolgt ist, also zunächst physikalischer Natur ist, wird später gezeigt werden.

Die Ursachen der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der aus den genannten wenigen Elementen bestehenden organischen Verbindungen liegen zum größten Teile in den Eigenschaften des Kohlenstoffes begründet, der infolge seiner Stellung in der Reihe der Metalloide eine außerordentliche Verbindungsfähigkeit besitzt. Sie ist aber auch eine Folge seiner Wertigkeit. Kohlenstoff tritt zumeist vierwertig auf. Er kann sich daher mit vier Atomen eines einwertigen Elementes wie Wasserstoff, mit zwei Atomen eines zweiwertigen wie Sauerstoff usw. verbinden. Diese Eigenschaften allein würden jedoch die Existenz einer so großen Zahl von Kohlenstoffverbindungen, wie sie tatsächlich besteht, noch nicht erklären; denn auch andere Elemente besitzen große Verbindungsfähigkeit und höhere Wertigkeit. Die Hauptursache der großen Zahl von organischen Verbindungen liegt in der Fähigkeit des Kohlenstoffatomes, sich kettenförmig oder ringförmig mit anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden, eine Eigenschaft, die bei anderen Elementen gar nicht oder nur in geringem Grade ausgeprägt ist.

Begriffe: Kohlenwasserstoff, Kohlenstoffketten und Kohlenstoffringe (Fettreihe, Benzolreihe), Isomerie.

Die oben erwähnten Verhältnisse lassen sich auf folgende Weise klarlegen:

Das vierwertige Kohlenstoffatom

$$\overset{IV}{>C<}$$

vermag sich zu verbinden 1. mit vier Wasserstoffatomen zu

$$\overset{IV}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases} = CH_4 = \text{Methan, Sumpfgas, Grubengas.}$$

2. mit einem weiteren Kohlenstoffatom und der entsprechenden Anzahl von Wasserstoffatomen zu

$$\begin{array}{l} C\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\\ | \\ C\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\end{array} = \text{Äthan.}$$

3. mit zwei weiteren Kohlenstoffatomen und der entsprechenden Anzahl von Wasserstoffatomen zu

$$H_3C - CH_2 - CH_3 = \text{Propan.}$$

4. mit drei weiteren Kohlenstoffatomen und der entsprechenden Anzahl von Wasserstoffatomen zu

$$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3 = \text{Butan usw.}$$

Die Fähigkeit des Kohlenstoffatomes sich kettenförmig miteinander zu verbinden scheint unbegrenzt zu sein. Jeder der durch Verbindung mit Wasserstoff erhaltenen Kohlenwasserstoffe ist im physikalischen Verhalten verschieden vom vorausgehenden, ein Kohlenstoffatom weniger enthaltenden. Die niedrigsten Glieder dieser auch in der Natur fertiggebildeten Reihe sind gasförmig wie das Sumpfgas, die höheren wie z. B. Hexan, der Hauptbestandteil des Petroleumäthers, sind flüssig. Hierher gehört auch das Petroleum (Mineralöle), ein Gemisch von höheren derartigen Kohlenwasserstoffen. Die höchsten, an Kohlenstoffatomen reichsten sind halbfest wie Vaseline bezw. wie das Paraffin, eines der Materialien für Kerzenfabrikation.

Die allgemeine Formel für diese Art von Kohlenwasserstoffen ist C_nH_{2n+2}. In allen bisher genannten Kohlenwasserstoffen ist die Anordnung der einzelnen Kohlenwasserstoffe kettenförmig. Man nennt sie von dem niedrigsten Gliede dieser Reihe, dem Methan, auch Methanderivate oder fette Kohlenwasserstoffe, da auch in den Fetten die Kohlenstoffatome kettenförmig angeordnet sind. Die Lehre von dieser Art von Kohlenstoffverbindungen nennt man die Chemie der Fettreihe.

Die Kohlenstoffatome eines Kohlenwasserstoffes, oder allgemein einer organischen Verbindung können jedoch auch ringförmig angeordnet sein, wie im einfachsten Gliede dieser Reihe, im Benzol:

```
       CH
     //  \
   HC     CH
    |     ||
   HC     CH
     \\  /
       CH
```

Die Verbindungen dieser Gruppe kommen u. a. im Steinkohlenteeröl vor und werden Teeröle genannt. Man nennt sie, da sie sich von Benzol als Grundkohlenwasserstoff ableiten und in dieses zurückverwandelt werden können, auch Benzolverbindungen, und die einfachsten derselben Benzolkohlenwasserstoffe. Die Lehre von den organischen Verbindungen dieser Art nennt man die Chemie der Benzolderivate.

Sie sind in der Natur weit verbreitet. Von den in der Maltechnik verwendeten Ölen gehören hierher das Terpentinöl und andere ätherische Öle, wie Lavendelöl, Rosmarinöl, Spiköl, Nelkenöl usw.

Die ungeheure Zahl der organischen Verbindungen ist nicht nur in der Vierwertigkeit, der großen Verbindungsfähigkeit, ketten- und ringförmigen Gliederung der Kohlenstofatome begründet, sondern beruht außerdem noch auf der Fähigkeit einer Reihe von organischen Komplexen von gleicher chemischer Zusammensetzung, verschiedene physikalische und auch chemische Eigenschaften zu zeigen. Man nennt diese Eigenschaft Isomerie. So besitzt eine große Anzahl von ätherischen Ölen, obwohl sie sich scharf voneinander unter-

scheiden, ein und dieselbe prozentische chemische Zusammensetzung, nämlich die Formel: $C_{10}H_{16}$. Man nennt sie Terpene, von ihrem Vorkommen im Terpentinöle usw. Die Erscheinung der Isomerie tritt auch bei den fetten Ölen vereinzelt auf und bedingt besondere Reaktionen und Eigenschaften derselben. (Vgl. Elaidinprobe und chines. Holzöl).

Man erkennt einen Farbstoff als organischen durch Erhitzen auf einem Eisenbleche usw. Es tritt zunächst Zersetzung unter Verfärbung und Bildung von brenzlich riechenden Produkten auf. Zuletzt verbrennt der Farbstoff unter Bildung von Kohle, welche bei weiterem Erhitzen je nach ihrer Beschaffenheit rasch oder langsam, aber vollständig verschwindet. Hinterbleibt nach dem Verbrennen der Kohle, ein geringer Rückstand, so enthielt der Farbstoff mineralische Verunreinigungen. Ist er beträchtlich, so kann man vermuten, daß ein organischer Farblack vorlag.

Die organischen Farblacke[1]).

Diese sind also Farbstoffe aus dem Tier- oder Pflanzenreiche, welche einen mineralischen Stoff als wesentlichen und notwendigen Bestandteil enthalten, der durch eine Operation, die man das Verlacken nennt, in Verbindung mit dem organischen Farbstoff gebracht ist. Man stellt Lacke aus organischen Farbstoffen deshalb her, um diese als Strichfarben allseitig verwendbar zu machen, wie aus folgendem erhellt.

Die beim Verbrennen keine oder nur geringe Mengen Asche liefernden Farbstoffe aus dem Pflanzen- oder Tierreiche, wie Gummigutt, Drachenblut, reine Karminsäure, Indigo, Sepia, Asphalt, usw. sind, wie fast alle organischen Stoffe, entweder in Wasser, oder in Alkohol und Ölen wie Terpentinöl oder fetten Ölen leicht oder wenigstens merklich löslich. Sie gehören also zu den durchschlagenden Farbstoffen. Sie genügen daher den Bedingungen, unter denen ein Farbstoff in der Anstrichtechnik verwendet werden kann, nicht oder nur teilweise, werden jedoch, soferne sie lichtecht genug sind, zu brauchbaren Malerfarbstoffen gemacht, wenn sie in Verbindungeh übergeführt werden können, die in den in der Malerei üblichen Bindemitteln unlöslich sind. Dies geschieht durch den Verlackungsprozeß. Es gibt nur eine beschränkte Zahl natürlicher organischer Farbstoffe, welche in dieser Weise verändert und so brauchbar gemacht werden können. Die bekanntesten von diesen, wie die Extrakte der Gelbhölzer, der Kreuzbeeren, der Cochenillekarmin, die Krappwurzelfarbstoffe usw., gehören zu den sauren organischen Farbstoffen, d. h. solchen, welche die Haupteigenschaften von organischen Säuren aufweisen, nämlich sich in anorganischen laugenhaften Flüssigkeiten wie Sodalösung, Pottasche, Kali- und Natronlauge zu lösen. Diese Lösungen bilden dann mit Oxydhydraten von Erd- und Schwer-

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit den Lackfarben, d. h. beliebigen Malerfarbstoffen, welche mit Lacken (Spritlacken oder Öllacken) als Bindemittel angerieben sind.

metallen, wie Magnesium, Kalzium, Aluminium, Chrom, Eisen, Zinn usw., in Wasser und Ölen unlösliche farbige Verbindungen, die man organische Farblacke oder Lackfarbstoffe nennt. Auf diese Weise entstehen aus den oben genannten Farbstoffen die Gelblacke, der Karminlack, die Krapplacke usw. Beim Verbrennen hinterlassen diese stets Asche, die aus dem Oxyde des zur Lackdarstellung verwendeten Metalles besteht.

Die in der Kunstmalerei und Dekorationsmalerei verwendeten organischen Farblacke unterscheiden sich, wie schon bei der Betrachtung der Lasurfarben kurz erwähnt wurde, in optischer Hinsicht und in der Anwendung von den Mineralfarben im allgemeinen wesentlich dadurch, daß sie im Gegensatze zu diesen Lasurfarben, also relativ durchsichtige Farbstoffe sind. Sie nähern sich in der optischen Wirkung der gefärbten Gläsern und sind ähnlich diesen amorphe Substanzen[1]) von relativ geringem Lichtbrechungsvermögen. Die Magnesia-, Kalk- und Tonerdelacke sind hierunter die am stärksten lasierenden[2]).

Die organischen Farblacke sind wegen ihrer relativ geringen Wetterbeständigkeit nicht in der Kalk-, Fresko- und Mineralmalerei verwendbar. Sie kommen fast ausschließlich in der Leim-, Aquarell-, Gouache-, Tempera- und Ölmalerei in Anwendung. Der einzige natürliche und zwar durch den Tierorganismus gebildete organische Lackfarbstoff ist das echte Indischgelb.

Von den zurzeit verwendeten organischen Farblacken sind bis jetzt nur zwei in die Normalfarbenskala aufgenommen, das Indischgelb und der Krapplack.

11. Kapitel.

Organische Normalfarben.

1. Indischgelb[3]).

Das echte Indischgelb ist ein natürlicher organischer Farblack, d. h. ein in Wasser unlösliches Salz einer organischen Farbsäure mit einem Erdmetall. Die ersten Untersuchungen über diesen zu Beginn des 19. Jahrhunderts aus Indien in den Handel gebrachten Farbstoff wurden gleichzeitig von den Chemikern Stenhouse und Erdmann ausgeführt. Diese Forscher fanden im Indischgelb zunächst eine fast farblose organische Säure, die Stenhouse Purreesäure, Erdmann Euxanthinsäure nannte. Sodann wurde ermittelt, daß diese Säure sich beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure teilweise zersetzt und eine gelbe kristallinische Verbindung liefert, die Stenhouse Purrenon, Erdmann Euxanthon nannte. Diese

1) Eine Ausnahme bildet nur das echte Indischgelb, welches kristallinisch ist.

2) Über eine Erweiterung des Begriffes Lackfarbstoffe s. u. Teerfarbstoffe.

3) Vgl. A. Eibner: Über Indischgelb und seine Ersatzmittel. Techn. Mitt. f. Malerei, XXII (1905), 164.

letztere Substanz wurde dann von Gräbe i. J. 1889 auf künstlichem Wege dargestellt; ihre Konstitution wurde von St. v. Kostanecki festgelegt. Bezüglich der Beziehungen des Euxanthons zur Euxanthinsäure machte zunächst Schmid die Beobachtung, daß bei der Zerlegung letzterer mit Schwefelsäure neben Euxanthon eine zuckerartige Substanz entsteht. v. Baeyer, welcher i. J. 1870 die Formel der Euxanthinsäure festgelegt hatte, nahm daher an, daß diese ein sog. Glykosid, d. h. eine Verbindung einer zuckerartigen Substanz mit Euxanthon sei. Spiegel fand sodann i. J. 1882, daß sie identisch mit der Glykuronsäure ist, die von Schmiedeberg und Meyer entdeckt worden war. Nachdem endlich E. Fischer und Piloty diese Säure genauer charakterisiert hatten, war die Konstitution der Euxanthinsäure festgestellt. Sie ist in der Tat eine glykosidische Verbindung von Euxanthon mit Glykuronsäure. Das im Handel vorkommende echte Indischgelb ist im wesentlichen das Magnesiumsalz dieser Säure. Die Euxanthinsäure selbst ist kein Farbstoff. Sie bildet in Wasser unlösliche lichtstrohgelbe feine Nadeln. Doch sind alle ihre Salze stark gelb gefärbt. Die Salze mit Alkalien sind in Wasser löslich, die der Erd- und Schwermetalle schwer- bis unlöslich. Unter all diesen hat sich nur das Magnesiumsalz als brauchbarer Farbstoff erwiesen; es ist das echte Indischgelb. Dieser Farbstoff ist kristallinisch und enthält 5 Mol. Kristallwasser. Hierdurch ist sein Charakter als Lasurfarbe schon ausgedrückt.

Herkunft. Über die Herkunft des echten Indischgelb war man lange im unklaren. Man hielt es anfangs für einen direkt aus Pflanzen stammenden Stoff, doch ist diese Annahme nicht zutreffend. Es gelang Gräbe hierüber authentische Mitteilungen eines Indiers T. V. Mukharji zu erhalten. Dieser machte folgende Angaben: Das Indischgelb wird in Monghir in Bengalen aus dem Urin von Kühen dargestellt, die mit den Blättern des Mangobaumes gefüttert wurden. Mit der Bereitung dieser Substanz beschäftigt sich in der Vorstadt von Monghir an einem Mirzapur genannten Platze eine Gualas (Milchmänner) genannte Sekte. Diese füttern die Kühe ausschließlich mit Mangoblättern und Wasser; hierdurch nehmen die Gallenfarbstoffe zu und der Harn erhält eine tiefgelbe Farbe. Dieser wird in irdenen Töpfen gesammelt und durch Erhitzen die Ausscheidung des gelben Farbstoffes bewirkt, der dann durch Tücher geseiht, gepreßt, zu Kugeln geformt und an der Sonne getrocknet in den Handel kommt. In diesem Zustande wird das in Indien Monghir-piuri (engl. Purree, französ. Pioury) [1]) genannte Produkt nach Kalkutta und Patna exportiert. Ein Pfund kostete an Ort i. J. 1883 1 Rupie = 1 Mk. 80 Pf. Dies indische Piuri bildet rundliche Knollen bis zu Faustgröße, die außen mehr oder minder rein gelb gefärbt sind, im Innern aber jenes prachtvolle satte Goldgelb zeigen, das am Indischgelb so sehr geschätzt wird. Der an Harn oder Kastoreum erinnernde Geruch des Indischgelb gilt als sicheres Zeichen seiner Echtheit, doch ist zu be-

---

[1]) Es gibt nach Mukharji auch ein mineralisches Piuri, das von London nach Indien eingeführt wird. Offenbar handelt es sich hier um ein Surrogat.

merken, daß gereinigtes Indischgelb geruchlos ist. Der Geruch rührt von einer auch die Farbe beeinträchtigenden Beimengung her. Das rohe Indischgelb enthält neben Magnesiumsalz auch nicht unbeträchtliche Mengen Kalziumsalz, dann etwas Tonerde und Kieselsäure als Verunreinigungen.

Zusammensetzung. Ein echtes Indisches Piuri hatte nach Gräbe folgende Zusammensetzung:

Euxanthinsäure	51,0 %
Kieselsäure und Tonerde	1,5 %
Magnesium	4,2 %
Kalzium	3,4 %
Wasser und flüchtige Substanzen	39,1 %.

Hieraus geht hervor, daß diese Substanz kein reiner Farbstoff sein kann. In der Tat enthält die Piuri eine betr. Menge von braunen organischen übelriechenden Beimengungen, von denen sie bei der Verarbeitung zu Malerfarbe mehr oder weniger befreit wird. Die braunen bezw. grünbraunen Tönungen des im Farbenhandel vorkommenden Indischgelbs rühren von Resten dieser Beimengungen her. Die geringeren Sorten dieses Farbstoffes enthalten neben euxanthinsaurem Magnesium als Hauptbestandteil und euxanthinsaurem Kalk noch Euxanthon in freiem Zustande oder an Magnesia oder Kalk gebunden. Das Haus Le Franc in Paris brachte nach Gräbe gegen Ende der achziger Jahre sieben Sorten von Indischgelb mit den Marken A bis G in den Handel. Der Preis der ersten Sorte betrug 300 Frcs. pro Kilo; die Sorte G kostete 60 Frcs. pro Kilo und enthielt ca. 34 % Euxanthon. Dieses und die braunen Verunreinigungen sind im freien Zustande in Öl teilweise löslich. Ein derartiges und ungereinigtes Indischgelb kann also die Erscheinung des Durchschlagens zeigen. Außerdem ist das Euxanthon und seine Metallverbindungen mit Magnesia und Kalk weit weniger lichtecht als die Euxanthinsäure. Euxanthonmagnesia bräunte sich innerhalb zwei Monaten im Winter sehr stark. Hieraus ist ersichtlich, daß für Künstlerzwecke nur die besseren und gereinigten Sorten des echten Indischgelbs einwandfrei zu verwenden sind.

Gräbe fand, daß die besten Sorten von Indischgelb relativ hohen Gehalt an Magnesia enthalten. Hiermit stimmt eine in der Münchener Versuchsanstalt gemachte Beobachtung überein, daß das euxanthinsaure Kalzium sich im Lichte relativ rasch bräunt, wogegen das Magnesiumsalz der Hauptbestandteil der besten Sorten von Indischgelb im Lichte nicht nachdunkelt.

Die Reinigung des Naturproduktes zum Zwecke der Verarbeitung auf Künstlerfarbe beschränkt sich heutzutage auf die mechanische Entfernung der schwarzen und grünen Anteile und auf die Durchführung eines methodischen Auslaugeprozesses, wodurch die braunen in Wasser löslichen und kalihaltigen organischen Anteile des Indischgelbs entfernt werden. Je nach der Vollständigkeit dieser Reinigung erhält man braunstichige oder rein goldgelbe Produkte. Bei der großen Verschiedenheit der Handelssorten dieses Farbstoffes ist eine

Wertbestimmung derselben, die sich auf den Gehalt an Euxanthinsäure, Euxanthon und an den braunen Verunreinigungen stützt, unerläßlich.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das echte Indischgelb künstlich (synthetisch) herzustellen, obwohl das Euxanthon durch Gräbe synthetisch aus Teerbestandteilen erhalten wurde. Die Bedingungen zu seiner Bildung scheinen zunächst im Tierkörper am besten gegeben zu sein. Daß dies der Fall ist, bewies v. Kostanecki, indem er das den Kaninchen innerlich beigebrachte Euxanthon im Harne zum Teile als Euxanthinsäure wiederfand. Es scheint demnach das zur Bildung der Piuri nötige Euxanthon in den Mangoblättern vorhanden oder im Tierkörper aus dem Safte der Blätter unter Mitwirkung der Galle gebildet zu werden, woselbst es dann mit der dort erzeugten Glykuronsäure zu Euxanthinsäure zusammentritt.

Eigenschaften des Indischgelbs. Der reine, von den braunen übelriechenden Nebenbestandteilen befreite Farbstoff ist geruchlos und besitzt ein unvergleichlich schönes tiefes und leuchtendes Goldgelb in einer Nuance, die von keinem anderen gelben Farbstoff erreicht wird. In Wasser ist auch das gereinigte Indischgelb nicht absolut unlöslich; daher die Erscheinung, daß beim Waschen von Aquarellbildern die mit diesem Farbstoff bemalten Stellen am schwersten zu entfernen sind. Die Ursache hiervon ist, daß die Papierfaser von dem im Wasser löslichen Teil des Farbstoffes angefärbt wird. In Öl ist Indischgelb Lasurfarbe, da es zu den organischen Lackfarben gehört (s. diese). Als Ölfarbe hat es einen bräunlichen Ton; daher sind hier auch die Mischtöne mit Blau nicht gerade schön.

Die heutzutage noch vielfach verbreiteten ungünstigen Urteile über das Indischgelb sind unbegründet, soferne sie sich auf den echten, hochwertigen und sorgfältig gereinigten Farbstoff beziehen und dadurch entstanden, daß meist minderwertige Ersatzmittel für echtes Indischgelb gehalten werden. Aus echter indischer Piuri rein dargestellter Farbstoff wurde im Aquarellaufstrich in verschiedenen Tonstärken dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und zeigte innerhalb drei Jahren nur eine sehr geringe Abnahme der Intensität des hellsten Tones und keine Veränderung des Farbwertes.

Da im allgemeinen ein organisches Pigment, das einjährige Belichtung im direkten Sonnenlichte aushält, nicht mehr zu den schlechten gerechnet werden kann, so darf man sagen, daß das echte Indischgelb den an einen organischen Farbstoff in bezug auf Lichtechtheit billigerweise zu stellenden Anforderungen sehr weitgehend entspricht.

Erkennung des Indischgelbs. 1. Ein Stückchen der Farbe oder eine kleine Menge der aus einer Tube ausgepreßten und auf Fließpapier entölten Paste, verbrennt auf einer Messerklinge oder besser einem Platinbleche erhitzt zunächst unter Abscheidung von von Kohle (Schwärzung), ein Zeichen, daß man es mit einem organischen Farbstoffe zu tun hat. Bei weiterem Erhitzen verbrennt die Kohle allmählich unter Hinterlassung einer weißen oder grauen Asche. Diese muß in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich sein. Der

Geübtere weist in ihr die Anwesenheit von Magnesia nach. Alle Indischgelb, die eine in Salzsäure gar nicht oder nur teilweise lösliche Asche enthalten, sind verdächtig.

2. Kocht man ein Stückchen Indischgelbaquarellfarbe mit destilliertem Wasser auf, bis es verschwunden ist und setzt zu der erhaltenen Suspension des Farbstoffes Salzsäure, so verschwindet seine gelbe Farbe fast sofort. Es bildet sich eine gelblich weiße Ausscheidung von freier Euxanthinsäure, die abfiltriert werden kann. Das Filtrat ist farblos und enthält Magnesia. Außer der Euxanthinsäure treten hierbei in Wasser unlösliche Stoffe nicht auf. Ein Indischgelb, dessen Farbton bei dieser Behandlung ganz oder teilweise stehen bleibt, ist verdächtig. Die auf dem Filter gesammelte Euxanthinsäure löst sich in Salmiakgeist mit hochgelber Farbe vollständig auf.

Diese beiden Reaktionen genügen für Künstler, um die Echtheit einer Indischgelbaquarellfarbe zu erkennen. In Zweifelsfällen hat der Chemiker auszuhelfen.

Surrogate für Indischgelb. Hier kommen zunächst Lacke aus natürlichen sowie Teerfarbstoffen und erst in zweiter Linie anorganische Farben in Betracht. Zu den ersteren gehören die sog. Gelblacke, d. h. Farblacke aus den Farbstoffen der Gelbbeeren, des Kreuzdorns, der Färbereiche, des Wau und der wilden Reseda. Die hieraus gewonnenen Lacke sind unter dem Namen Gelblack, Stil de grain, Laque de gaude, Brown pink, gelber Krapp, Schüttgelb bekannt und gehören zu den unhaltbarsten gelben Farbstoffen. Manche von ihnen blassen im Lichte in wenigen Tagen oder Wochen ab. Man unterscheidet sie schon am Aussehen und durch die im Gebrauche hervortretenden physikalischen Eigenschaften vom echten Indischgelb; doch sind chemische Hilfsmittel auch hier zweckdienlich. Bei Zusatz von Salzsäure zu diesen mit Wasser aufgeschlemmten Farbstoffen entsteht kein Niederschlag und keine bedeutende oder rasch eintretende Veränderung des Farbtones. Der Farbstoff löst sich zu einer klaren gelben Flüssigkeit auf. Die Asche dieser Farbstoffe enthält keine Magnesia, sondern Tonerde und manchmal Zinnoxyd.

Ein weiteres Surrogat organischer Art, das geradezu als Indischgelb verkauft wird, ist der Naphtolgelblack. Das Naphtolgelb ist ein Teerfarbstoff aus der Gruppe der Nitroverbindungen, dessen Ton dem der Piuri sehr nahe kommt. Er wird gewöhnlich auf Tonerde und Schwerspat niedergeschlagen. Seine Erkennung erfolgt wie bei den Gelblacken zunächst durch eine Belichtungsprobe. Im Sommer bemerkt man schon nach fünf Tagen starke Bräunung. Die Asche des Farbstoffes ist nur teilweise in Salzsäure löslich, da der Spat als unlöslich zurückbleibt. Mit verdünnter Salzsäure versetzt ändert das Naphtolgelb seine Farbe nicht merklich, auch tritt keine Lösung ein wie bei den Gelblacken. Die Erkennung dieses Surrogates ist also sehr leicht.

Endlich kommen unter dem Namen Indischgelb oder Jaune indien Lacke des sog. Azogelbs, ebenfalls eines Teerfarbstoffes vor. Dieser ist noch lichtunechter als das Naphtolgelb und hat wie dieses

die Eigenschaft sich im Lichte zu bräunen. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wird er ebenfalls braun.

Von den anorganischen Farben (Mineralfarben), die manchmal als Indischgelb bezeichnet werden, kommt zunächst das Kobaltgelb oder Aureolin in Betracht. Der Künstler unterscheidet es leicht vom echten Indischgelb, da es wie erwähnt Deckfarbe ist. Am raschesten unterscheidet man es vom Indischgelb durch Erhitzen auf Blech an der schwarzbleibenden Asche, die es liefert. Bezüglich der übrigen Erkennungsmerkmale vgl. Artikel: Kobaltgelb.

Von anorganischen Pigmenten sollen manchmal auch Kadmiumgelb und Chromgelb als Ersatz für Indischgelb angeboten werden. Es darf wohl angenommen werden, daß jeder Fachmann in solchen Fällen sofort erkennt, daß er an Stelle der Lasurfarbe Indischgelb mit ausgesprochenen Deckfarben bedient wurde. Es ist daher unnötig, hier auf die schon mitgeteilten chemischen Erkennungsmerkmale dieser letzten Farbstoffe einzugehen.

Es wäre erwünscht, für den so schönen Farbstoff Indischgelb eine billigere als die bisherige Bezugsquelle bezw. einen vollwertigen Ersatz zu finden. Es wurde schon im Artikel „Kadmiumgelb“ erwähnt, daß das lasierende Kadmiumgelb ein solcher nicht ist.

2. Krapplack[1]) und Alizarinlacke.

Herkunft. Der Farbstoff der Färberröte (Rubia tinctorum) wurde schon im Altertume in der Textilfärberei verwendet. Plinius berichtet, daß man in Ägypten Tuche in ein und derselben Farbflotte mit verschiedenen Farben zu färben verstand. Diese Angabe weist unverkennbar darauf hin, daß im Altertume die Krappfärberei mit verschiedenen Beizen bekannt war. Der Farbstoff der Krappwurzel ist nämlich der einzige organische Farbstoff, welcher mit verschiedenen Metallsalzen in der Farbe wesentlich voneinander abweichende Farblacke bildet. Daher kennt man auch in der Malerei rosaroten, hochroten, blauroten, violetten und braunen Krapplack.

Der aus der Krappwurzel hergestellte Farbstoff[2]) ist nicht ein einzelnes Individuum, sondern ein Gemisch mehrerer verwandter Farbstoffe, von welchen jetzt sechs näher bekannt sind. Von diesen wurde im Jahre 1826 von Robiquet und Colin das Alizarin und Purpurin isoliert. Das Alizarin ist der Hauptbestandteil des Krappfarbstoffes; das Purpurin ist in geringerer Menge vorhanden, fehlt aber in keinem Krapppräparate. Die übrigen vier Farbstoffe der Krappwurzel sind in unbedeutenden Mengen vorhanden. Der aus dem Extrakte des Krapps nach den älteren Methoden hergestellte Farblack ist also ein Gemenge, eine Mischfarbe aus Alizarinlack, Purpurinlack und vier oder vielleicht noch mehreren verwandten Farblacken. Es bestehen

[1]) Vgl. A. Eibner, Natürlicher und künstlicher Krapplack. Techn. Mitt. f. Malerei XXII, S. 152 u. 174 (1905).

[2]) Die Krappwurzel selbst enthält nicht die freien Farbstoffe, sondern deren Glykoside, d. h. Verbindungen derselben mit Zucker, woraus sie durch Gährung oder Behandeln mit Säuren isoliert werden.

zwar Verfahren, um aus dem Krapp das Alizarin rein zu gewinnen und sodann aus diesem allein den Farblack herzustellen, doch sind diese umständlich und teuer, weshalb sie selten angewendet werden. Daher sind auch viele der heutzutage noch fabrizierten Wurzelkrapplacke Gemenge von vorherrschend Alizarin- neben Purpurinlack mit geringen Mengen anderer Farblacke, die noch nicht genügend erforscht sind. Es liegen also hier Mischungen vor, die nicht gerade erwünscht sind. Doch könnte dieser Umstand die Güte des Wurzelkrappes nicht beeinträchtigen, wenn alle Farbstoffe desselben gleiche Haltbarkeit besäßen. Doch ist dies nicht der Fall. Es ist seit langem bekannt, daß das Purpurin bedeutend lichtunechter ist als das Alizarin. Nun ist besonders in vielen, wenn auch nicht allen hellen Krapplacken und häufig im Krapprosa das Purpurin in größerer Menge vorhanden als in den dunklen Krapplacken. Versuche mit verschiedenen dunklen und hellen natürlichen Krapplacken ergaben folgende Verschiedenheit bezüglich der Lichtechtheit: Rosa Krapplacke (purpurinhaltige) blaßten innerhalb 4 bis 6 Wochen deutlich ab. Dunkle echte und sogen. Wurzelkrapplacke (letztere größtenteils Alizarinlacke) hielten eine Belichtungsdauer von 9 bis 19 Monaten aus ohne zu verblassen.

Daß das Purpurin tatsächlich eine viel labilere Verbindung ist als das Alizarin, kann u. a. in folgender Weise experimentell gezeigt werden. Beide Farbstoffe lösen sich in Ätzalkalien. Das Alizarin mit violettblauer, das Purpurin mit purpurroter Farbe. Läßt man diese Lösungen am Lichte stehen, so ist die Farbe des Purpurins nach wenigen Stuuden verblaßt, bezw. total verschwunden, die Alizarinlösung bleibt unverändert.

Wir kommen nun zu der Frage, ob der künstliche Krapplack besser oder schlechter ist als der natürliche. Unter den Künstlern besteht zumeist die Auffassung, das Kunstprodukt sei auch hier das schlechtere. Es ist Sache der Wissenschaft, hier aufklärend zu wirken.

Künstliche Darstellung. Es mag gestattet sein, hier zuerst die Geschichte der ersten künstlichen Darstellung eines natürlichen Farbstoffes, nämlich des Alizarins, zu streifen. Im Jahre 1868 untersuchten Gräbe und Liebermann, Schüler v. Baeyers in dessen Laboratorium an der Berliner Gewerbeakademie die Farbstoffe der Krappwurzel und fanden, daß sowohl Alizarin als Purpurin in einen Kohlenwasserstoff verwandelt werden können, den man nicht lange vorher unter den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers gefunden hatte, das Anthrazen. Die künstliche Darstellung dieser Farbstoffe war daher ermöglicht, wenn es gelang, das Anthrazen in Alizarin bezw. Purpurin zu verwandeln. Unermüdlichem Forschersinne gelang es, dieses schwierige Problem zu lösen und zwar in einer Weise, daß die Industrie des natürlichen Krapps heutzutage fast völlig durch die fabrikatorische Darstellung des Alizarins zurückgedrängt ist. Es fragt sich nun, ob diese Tatsache im Interesse der Künstlerwelt zu begrüßen ist, oder nicht. Bei der künstlichen Darstellung dieser Farbstoffe hat man es vollkommen in der Hand, Alizarin oder Purpurin zu erhalten und gerade in dieser Tatsache liegt der eminente Wert

dieser Entdeckung. Es braucht kaum besonders darauf hingewiesen zu werden, daß das künstlich dargestellte Alizarin mit dem gleichnamigen aus den Krappfarbstoffen isolierbaren Alizarin identisch ist, ebenso wie die aus beiden richtig hergestellten Lacke auch in maltechnischer Hinsicht gleichwertig sind. Es wurde erwähnt, daß die Purpurinlacke lichtunechter sind als die Alizarinlacke. Eine Reihe chemisch reiner Alizarinlacke ließen bei der Belichtungsprobe innerhalb 27 Monaten fast keine Abnahme der Farbstärke erkennen, während reiner Purpurinlack schon nach zwei Monaten stark abgeblaßt war. Durch die künstliche Darstellung des Alizarins ist also der Vorteil erreicht, daß man heutzutage künstliche Krapplacke herstellen kann, denen die Beimengung des lichtunechteren Purpurins fehlt. Da seit der Entdeckung von Gräbe und Liebermann das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Alizarins das Anthrazen ein verhältnismäßig billiger Artikel geworden ist, so bedeutet diese Entdeckung in ihrer heutigen Gestalt auch eine Verbilligung des geschätzten Farbstoffes. Da inzwischen auch die Herstellung der Farblacke selbst eine Vervollkommnung erfuhr, stehen die hochroten künstlichen Alizarinlacke den natürlichen in bezug auf Schönheit in keiner Weise nach. Es werden heutzutage Alizarinlacke hergestellt, die an Schönheit den Karmin Nacarat auch in Öl übertreffen[1]). Daher genügen diese künstlichen Farbstoffe nicht nur in chemischer, sondern auch in physikalischer Hinsicht allen an einen organischen Farblack billigerweise zu stellenden Anforderungen.

Man kann also die eingangs gestellte Frage dahin beantworten, daß wir in dem reinen künstlichen Alizarinlack einen Farbstoff besitzen, der besser ist als die natürlichen purpurinhaltigen Krapplacke.

Es wird in neuerer Zeit vielfach darauf hingewiesen, daß besonders die französischen rosafarbigen Krapplacke schöner und ausgiebiger sind als die aus reinem Alizarin hergestellten rosa Krapplacke. Wie an einer Reihe der ersteren nachgewiesen werden konnte, bestehen sie vorwiegend aus Purpurinlacken. Die Ursache ihrer größeren Schönheit gegenüber letzteren besteht darin, daß das Purpurin in Verdünnung sattere und feurigere Töne liefert als das reine Alizarin, wobei wahrscheinlich noch seine dem letzteren nicht gleich stark zukommende Eigenschaft zu fluoreszieren ursächlich wirkt. Man erkauft aber, wie aus der geringen Lichtechtheit der Purpurinlacke hervorgeht, bei den französischen rosafarbigen Purpurinlacken die größere Schönheit mit geringerer Haltbarkeit. Es wäre daher wünschenswert, diese Lacke in der Malerei nicht mehr anzuwenden und künftig die betr. Rosatöne aus den so schönen neueren künstlichen Alizarinlacken durch Zusatz von lasierendem Weiß (Tonerdehydrat) zu mischen.

Erkennung und Unterscheidung der echten Krapplacke (Alizarinlacke) von den Purpurinlacken.

Obwohl Alizarin und Purpurin derselben Stammpflanze angehören, sich von ein und demselben Kohlenwasserstoff (Anthrazen)

---

[1]) Hier ist nicht etwa an mit Karmin geschönte Krapplacke (karminierte Krappe) zu denken.

ableiten und in der chemischen Zusammensetzung wenig verschieden sind, weisen sie derartig große chemische, physikalische nnd maltechnische Verschiedenheiten auf, daß man glauben möchte, es mit zwei der Zusammensetzung nach vollständig verschiedenen Farbstoffen zu tun zu haben. Im folgenden sind die chemischen Methoden zur Unterscheidung von echten Krapplacken und Purpurinlacken tabellarisch dargestellt:

	Echter Krapplack	Purpurinlack
Kochen mit Sodalösung und filtrieren.	Bleibt ungelöst.	Löst sich mit hochroter, gelb fluoreszierender Farbe.
Kochen mit Alaunlösung und filtrieren.	Löst sich nur spurenweise mit goldgelber Farbe.	Löst sich nach längerem Kochen vollständig mit gelbroter fluoreszierender Farbe.
Kochen mit verdünnter Salzsäure.	Zerlegung des Farblackes unter Ausscheidung von hellockergelbem Alizarin. Dieses löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe, die am Lichte nicht ausblaßt.	Zerlegung des Farblackes unter Ausscheidung von rotbraunem Purpurin. Dieses löst sich in Kalilauge mit karminroter Farbe, die in einigen Stunden oder Tagen völlig verschwindet.

In Zweifelsfällen, d. h. bei Anwesenheit von wenig Purpurin neben viel Alizarin und umgekehrt, dient die spektroskopische Untersuchung zur Feststellung des in geringer Menge vorkommenden Anteiles.

Es gibt, wie schon erwähnt, nicht nur hellrote, sondern auch dunkelrote Krapplacke, die fast nur oder ausschließlich Purpurin enthalten.

Unterscheidung der Krapp- bezw. Purpurinlacke von Karminlacken.

Karmin und dessen Lacke lösen sich im Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich, vollständig beim Erwärmen auf unter Bildung der sogen. Karmintinte. Die beiden ersteren Lacke bleiben hierbei ungelöst. Man hat früher die Krapplacke häufig mit Karmin geschönt (karminiert). Dieser Zusatz kann auf die genannte Weise nachgewiesen werden.

Die französische Bezeichnung G a r a n c e für Krapp kommt von V a r a n t i a, dem mittelalterlichen Namen des Krappes — der englische Name ist M a d d e r.

Über die relative Lichtechtheit der Wurzelkrappe, der Purpurin- und reinen Alizarinlacke [1]) gibt folgende Tabelle Aufschluß:

---

[1]) Man unterscheidet zwei Sorten von technischem Alizarin für die Fabrikation der künstlichen Krapplacke: Alizarin mit Blaustich; dieses ist fast chemisch reines Alizarin; und Alizarin mit Gelbstich; dieses enthält A n t h r a p u r p u r i n und F l a v o p u r p u r i n und ist demgemäß weniger lichtecht als ersteres.

Name	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones
Krapplack rosa (Wurzelkrapp)	Febr.—April	61 Tage	in fast allen Tönen abgeblaßt	—
Rosa Wurzelkrapp	„ „	61 „	in fast allen Tönen abgeblaßt	—
Rose Madder	März—Dez.	9 Mon.	unverändert	—
Krapplack dunkel (natürlich)	März 1904 — Okt. 1905	19 „	nur in den hellen Tönen schwach gebleicht	nach 2 Mon. etwas nachgedunkelt
Alizarinlack, rein (künstlich)	März 1903 — Juni 1905	27 „	nur in den hellen Tönen schwach gebleicht	—
Purpurinlack (künstlich)	März—Mai	56 Tage	in allen Tönen stark gebleicht	—

Als Fällungsmittel für die hochroten Krapplacke dient zumeist das Tonerdehydrat oder Zinnsäurehydrat. Bei Anwendung von Chrom- bezw. Eisensalzen erhält man violette, braune und sogar fast schwarze Krapplacke. Variationen im Farbtone werden außerdem erzielt durch Anwendung von Alizarinorange, Alizaringelb, Alizarinblau und Alizarinbraun. Die Herstellung der Krapplacke ist eine sehr subtile Operation, von deren richtigen Ausführung nicht nur die Nuance, sondern auch die Lichtechtheit der betr. Lacke abhängt. Es spielt hierbei das sog. Türkischrotöl (rizinusölsaures Ammoniak) eine bedeutende Rolle. Außerdem werden noch phosphorsaures Natron und essigsaurer Kalk als notwendige Materialien verwendet. Nach Liechti und Suida sind die normalen roten Krapplacke basische Aluminiumkalziumalizarate, d. h. basische Salze des Farbstoffes Alizarin mit Tonerde und Kalzium. Es ist indes anzunehmen, daß auch die Fettsäuren des Türkischrotöles in chemische Verbindung mit den genannten Bestandteilen des Krapplackes treten.

Die zurzeit noch im Handel befindlichen sog. Krapplacke, wie Van Dyckrot, Rubens-Krapp, Rembrandt-Krapp, Bettkober- und Steiner-Lack sind wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung und geringen Lichtechtheit nicht zu empfehlen.

Der sog. „kristallisierte Krapplack“ ist keineswegs kristallisiert, da überhaupt kein organischer Farblack in kristallisierter Form vorkommt. Infolge der besonderen Darstellungsart bildet er dunkelrote granatglänzende Plättchen, die das Ansehen von Kristallen haben. Mehrere Proben dieses Lackes bestanden aus fast reinem Purpurinlack. Die Lichtechtheit derselben ist also eine geringe.

Unter „gebrannten Krapplacken“ versteht man Lacke, welche durch Erhitzen auf ca. 150—160° wasserfrei geworden sind. Sie haben violetteren Ton als die nichtgebrannten Krapplacke.

Alle organischen Lackfarben verbrauchen relativ große Mengen Öl, Krapplack etwa 60—70%, und sind schlechte Trockner. Man

verwendet daher zu ihrer Präparation oft Harzlacke (Sikkative), um die Trockenzeit abzukürzen. Die Krapplacke zeigen vielfach die Eigenschaft beim Trocknen zu reißen und zwar besonders bei Temperaturerhöhung. Diese Erscheinung tritt in geringerem Grade in Mischung mit Bleiweiß ein. Sie beruht wahrscheinlich auf allmählichem Wasserverlust dieser Lacke. Es sind daher vielleicht die gebrannten Krapplacke besser verwendbar.

12. Kapitel.

Organische Nichtnormalfarben.

Es werden im folgenden jene organischen Farbsoffe zusammengestellt, welche entweder in bezug auf Lichtechtheit den Anforderungen nicht entsprechen, oder in anderer Hinsicht anfechtbar sind, wie z. B. wegen der teilweisen Löslichkeit im Bindemittel. Die meisten der folgenden Farbstoffe zeigen diesen Fehler, da sie keine Farblacke sind. Hierher gehören:

Gummigutt, die gelben und grünen Lacke, Karmin, Indigo, Kasselerbraun, Van Dyckbraun, Kölner Erde, Bister, Sepia, Asphalt, Mumie.

1. Gummigutt, Gutti, Gamboge.

Dieser Farbstoff ist ein Gummiharz und stammt von einer in Siam und auf Ceylon vorkommenden Pflanze Garcinia Morella aus der Familien der Glusiaceen. Er kommt in Röhren, Kuchen und in Masse vor. Die Röhren, welche erhalten werden, indem der austretende Saft der Bäume in Bambusröhren gefüllt wird, stellen die beste Sorte dar. Gummigutt ist ein Gemenge von ca. 18% eines in Wasser löslichen Gummis und ca. 78% eines Farbharzes von sauren Eigenschaften; dieser Bestandteil ist der eigentliche Farbstoff. Er wird nach Church durch Extraktion der gepulverten und mit Wasser angeteigten Rohware mit Äther und Verjagung des Lösungsmittels erhalten. Die Zusammensetzung dieses Harzes ist noch nicht genau bekannt. Untersuchungen hierüber wurden neuerdings von Tschirch angestellt. Gummigutt wurde von den mittelalterlichen flämischen Meistern vielfach als Ölfarbe verwendet. Als Aquarellfarben ist es sehr lichtunecht; doch verhalten sich nach Church nicht alle Sorten in dieser Hinsicht gleich. In einer Atmosphäre von Ammoniak (Salmiakgeist) und im Kalk dunkelt es in braun nach. Es wird wegen seines rein gelben Tones und trotz seiner Lichtunechtheit viel zur Herstellung grüner Aquarellfarben verwendet. Als Ölfarbe wird es heutzutage kaum mehr gebraucht, da es als solche nicht ausgiebig in der Tonstärke ist. Gummigutt ist als Nichtlackfarbstoff naturgemäß in Öl teilweise löslich und schlägt daher durch.

2. Gelbe Pflanzenlacke.

Gelbe und braune Lacke. Hierher gehören hauptsächlich zwei Farbstoffgruppen, nämlich der Extrakt der nordamerikanischen

Färbereiche Quercus tinctoria, Qu. nigra und Qu. citrina, und der Beeren des Kreuzdorns Rhamnus frangula, ferner des Wau oder der Reseda luteola. Der aus der Rinde der Färbereiche mit kochendem Wasser hergestellte Auszug enthält ein Glykosid, genannt Querzitrin, welches durch verdünnte Säuren oder Fermente in eine Zuckerart Isoducit und Querzetin, den Farbstoff der Färbereiche gespalten wird. Das in Nordamerika aus der Rinde der Färbereiche hergestellte „Flavin" ist hauptsächlich Querzetin. Der Extrakt der unreifen Kreuzbeeren enthält ebenfalls ein Glykosid, das Xanthorhamnin genannt wird und sich durch Säuren in den Farbstoff Rhamnetin und den Zucker Isodulzit zerlegen läßt. Nach Herzig stehen Querzetin und Rhamnetin in sehr naher Beziehung zueinander und beide sind organische Farbstoffe der Flavongruppe. Sie besitzen wie die Farbstoffe der Krappwurzel sauren Charakter und lassen sich in Tonerde- bezw. Zinnlacke verwandeln, welche u. a. in der Malerei als Lackfarben verwendet werden. Die Querzitronlacke kommen in der Malerei unter den Namen gelber Krapp, Italian pink, Dutsch pink, Lack Robert, Laque de Gaude, Brauner Lack vor. Die gelben unter dem Namen Stil de grain verwendeten Malerfarbstoffe sind Kreuzbeer- oder Rhamnetinlacke. Manche dieser Farbstoffe werden auch aus den sog. Persischen Beeren, den Graines jaunes d'Avignon und French berries hergestellt. Vorwiegend aus Gelbbeeren, oder auch aus Querzitron wird die unter dem Namen Schüttgelb bekannte Dekorationsmaler- und Anstreicherfarbe hergestellt, welche eine Verschnittfarbe aus den Tonerdelacken der betr. Farbstoffe mit Spat usw. darstellt.

Die Erkennung dieser Farbstoffe wurde schon beim Indischgelb erwähnt. Sie lösen sich in Salzsäure, soweit sie nicht wie Schüttgelb ein darin unlösliches Verschnittmittel enthalten, vollständig auf, ohne daß die gelbe Farbe verschwindet. Die so erhaltenen Lösungen geben zum Unterschiede von Indischgelb beim Versetzen mit Ammoniak gelbe Niederschläge der betr. Farblacke.

Alle Gelblacke sind mehr oder minder lichtunecht und sollten daher von der Künsterpalette, obwohl sie wegen ihrer schönen Töne beliebt sind, ausgeschlossen werden.

Nach Church ist das Brown pink am haltbarsten. Auch der Farbstoff des Wau (Reseda luteola), das Luteolin, welcher von v. Kostanecki synthetisch dargestellt wurde, ist sehr veränglich im Lichte.

Das „Saftgrün", ein grüner Pflanzenlack, wurde schon von De Mayerne einem Freunde des Rubens erwähnt und aus unreifen Kreuzbeeren hergestellt, (Parry und J. H. Coste). Die heutigen grünen Lacke sind zumeist gleichzeitige Ausfällungen von Gelblacken mit Pariserblau, soweit sie nicht Mischlacke aus gelben und blauen Anilinfarbstoffen sind.

3. Karmin.

Cochenillelack, Karminlack.

Dieser Farbstoff ist tierischen Ursprunges und wird aus der Cochenilleschildlaus (Coccus cacti), die auf Kaktusarten in Zentral-

amerika, Mexiko, Algier und am Kap vorkommt, gewonnen. Der Farbstoff der Cochenille, die Karminsäure, wird durch Auskochen derselben mit Wasser unter Zusatz von Alaun, Weinstein usw. gewonnen. Man unterscheidet technisch reinen Karmin und die Karminlacke. Ersterer hat nur ca. 7% Asche, die aus Tonerde und Kalk besteht. Chemisch reine Karminsäure ist in Wasser löslich und aschefrei. Der Karmin des Handels ist in Wasser unlöslich, ebenso wie die Karminlacke, welche aus dem Karmin durch Fällung mit Tonerde und Zinnsalzen erhalten werden. Die reinsten Sorten dieses Farbstoffes sind unter dem Namen „Karmin Nacarat" bekannt. Wie schon bei Krapplack erwähnt, sind Karmin und Karminlacke in Salmiakgeist vollständig löslich und können so neben diesem erkannt werden. Auf Zusatz von Mineralsäuren zur Lösung erfolgt keine Ausscheidung, da die erhaltene freie Karminsäure gelöst bleibt.

Karmin und Karminlacke galten lange Zeit als die schönsten roten Lackfarbstoffe und werden noch heute besonders in der Aquarellmalerei mit Vorliebe angewendet. Leider gehören sie zu den im Lichte unechtesten organischen Farbstoffen, die man kennt, und es sollte daher ihre Anwendung beschränkt oder vermieden werden, um so mehr als, wie bei Krapplack erwähnt wurde, die neuerdings hergestellten prachtvollen reinen Alizarinlacke den Karmin an Schönheit, Reinheit und Wärme des Tones übertreffen und außerordentlich viel lichtechter sind als dieser. Es sind daher die bisher erfolglos gebliebenen Versuche zur synthetischen Herstellung des Karmins aus Teerprodukten gegenstandslos geworden.

Die unter dem Namen Florentiner-, Pariser-, Wiener- und Münchener Lack im Handel vorkommenden roten Farbstoffe sind sämtlich mehr oder weniger reine Karminlacke.

4. Indigo.

Dieser Pflanzenfarbstoff war schon den Ägyptern bekannt. Wie Thompson fand, sind blaue bei Mumien verwendete Stoffe mit Indigo gefärbt. Er wurde, wie schon erwähnt, im griechischen Altertum Indikon genannt, im römischen Indikum (Indicus color). Indigo war damals sehr teuer und wurde nach Plinius vielfach verschnitten, indem man ihm selinusische oder anularische Kreide oder Taubenmist beimengte; also ein sehr altes Vorkommnis von Verschnittfarbe[1]). Plinius berichtet auch über eine damalige Prüfung auf Indigo, indem man ihn auf Kohlen werfe, wobei er einen purpurnen Dampf abgebe und einen „Seegeruch" verbreite. Es ist dies in der Tat eine äußerst charakteristische Reaktion auf Indigo und diese Angabe beweist unzweifelhaft, daß das antike Indikon (Indikum) mit dem heutigen Indigo identisch ist.

Es gibt eine Reihe von Pflanzen, welche den Indigofarbstoff (Indigotin) enthalten. Von in Europa heimischen sind dies der Waid

---

[1]) Es ist dies nicht das einzige derartige Vorkommnis im Altertum. So ist das Purpurissum der mit Kreide versetzte Saft der Purpurschnecke (ostrum).

(Isatis tinctoria) und der Färbeknöterich, (Polygonium tinctorium). In Ostindien, auf Java, den Philippinen in Zentralamerika, Caracas und Brasilien werden hauptsächlich die Indigoferaarten aus der Famlilie der Papilionacceen, wie Indigofera tinctoria, I. anil usw. auf Indigo verarbeitet. In Frankreich und Deutschland wurde der Waidbau schon im 9. Jahrh. betrieben und zwar in der Normandie, der Provence und im Languedoc, dann in den Gegenden um Erfurt, Gotha, Weimar, Arnstadt und Langensalza, wo der Waidbau und die Indigogewinnung im Mittelalter in 300 Ortschaften betrieben wurde. Zu Beginn des 16. Jahrh. begann der einheimische Indigo durch den überseeischen allmählich verdrängt zu werden, wogegen anfangs strenge Edikte erlassen wurden. Trotzdem behauptete der ostindische oder Bengalindigo das Feld und verdrängte den Waidbau in ähnlicher Weise, wie es in unserer Zeit mit dem Krapp geschah.

Der Indigo[1]) kommt ähnlich wie die Farbstoffe der Krappwurzeln, der Gelbbeeren, Färbereiche usw. in den Stammpflanzen nicht fertig gebildet, sondern in Form einer chemischen Verbindung mit Traubenzucker (Glykosid) vor, das man Indikan nennt und aus dem er durch einen Gärungsprozeß, dem man die Pflanze unterwirft, erst gebildet wird. Indigo ist hauptsächlich Textilfarbstoff und zwar ein Küpenfarbstoff, d. h. er wird aus einer Küpe, d. h. Lösung, die das Indigweiß enthält und womit die Stoffe getränkt werden, durch Oxydation an der Luft erhalten und so auf der Faser niedergeschlagen. Er kommt in dunkelblauen Stücken in den Handel, die beim Glätten Kupferglanz annehmen, ähnlich wie das Pariserblau. Obwohl Plinius ihn schon als sublimierbar und verbrennbar bezeichnete und im 13. Jahrh. Marco Polo seine Darstellung, wie sie damals in Indien geschah, beschrieb, wurde er noch im Jahre 1705 für ein Mineral gehalten.

Indigo ist im chemisch reinen Zustande als Indigotin in Wasser unlöslich und gibt an verdünnte Säuren und Alkalien weder etwas ab, noch verändert er sich mit denselben. Er ist aschefrei und besteht aus einer Verbindung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die technisch reinen Handelssorten enthalten dagegen bis zu 5 % Asche. Es kommen aber auch stark mit Gips verschnittene Marken vor. Der reinste sogen. natürliche Indigo, richtiger Pflanzenindigo genannt, ist zurzeit der Bengalindigo. Auch dieser ist nicht reines Indigotin, sondern enthält daneben Indigleim, Indigbraun und Indigrot. Daher ist die Nuance aller aus Pflanzen gewonnener Indigosorten nicht das reine Schwarzblau des Indigotins, sondern zieht ins Grünliche.

Als nicht verlackter, also theoretisch aschefreier organischer Farbstoff ist der Indigo, der schon im Altertum auch als Malerfarbstoff Verwendung fand, in fetten Ölen und besonders in Terpentinöl

---

[1]) Spanisch „Anil“ genannt von dem indischen Worte nîla. Von diesem stammt auch der Name „Anilin“ für das bekannte Teerprodukt, das auch aus dem Indigo erhalten werden kann.

merklich löslich und schlägt daher durch, was bei seiner Verwendung als Ölfarbe zu beachten ist. Er kommt daher meist als Aquarellfarbe vor. Die Lichtechtheit des Indigo ist weit größer als die des Karmins und Gummigutts, erreicht aber jene des reinen Alizarinlackes nicht. Er zeigte im Aquarellaufstrich in sieben Monaten starke Abblassung in den hellen, deutliche in den dunklen Tönen.

Indigo ist der zweite natürliche Pflanzenfarbstoff, dessen künstliche Darstellung aus Pflanzenbestandteilen eine Frucht deutscher wissenschaftlicher Forschung ist. Seine künstliche Bildung wurde zuerst von Nencki i. J. 1874 beobachtet. Im Jahre 1880 wurde er von A. v. Baeyer auf Grund der Resultate der Erforschung seiner chemischen Zusammensetzung zum ersten Male synthetisch dargestellt. Die technische Durchbildung des Fabrikationsverfahrens ist ein Verdienst der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. und der Farbwerke Höchst a. M. Heutzutage werden von beiden Fabriken ungeheure Quantitäten Indigo in Form einer 20%igen Paste zum Preise von 1,50 Mk. pro Kilo in dem Handel gebracht. Der Pflanzenindigo dürfte in kurzer Zeit vom Markte verschwunden sein. Die deutsche Ausfuhr an künstlichem Indigo betrug i. J. 1906 einen Wert von 31 600 000 Mk.

Es erscheint nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß der synthetische Indigo mit dem Hauptbestandteil des Pflanzenindigo, dem Indigotin, identisch ist und daß er auch alle maltechnischen Eigenschaften desselben besitzt. Die reiner blaue Nuance des Kunstproduktes gegenüber dem Naturprodukte ist eine Folge der größeren Reinheit des ersteren. Der synthetische Indigo ist also nicht etwa ein Ersatzfarbstoff für den Pflanzenindigo, sondern er ist ein und derselbe Stoff, aber von größerer Reinheit, da er weder Indigoleim noch Indigobraun enthält. Er hat daher eine reiner blaue Nuance als der ungereinigte Bengalindigo, die dieser ebenfalls erhält, wenn man ihn durch systematische Reinigung von seinen Beimengungen befreit. Das Vorurteil, welches in Künstlerkreisen gegen den synthetischen Indigo besteht, ist daher in keiner Weise begründet [1].

Der Indigo besitzt sowohl in seiner Verwendung als Textilfarbstoff als auch als Strichfarbe eine Eigenschaft, die er mit vielen anderen organischen bezw. Teerfarbstoffen teilt. Er variiert nämlich im Tone je nach der Dicke des Auftrages vom lichten Himmelblau bis zu einem kupferglänzenden Blauschwarz und unterscheidet sich dadurch vom Alizarin, das nur durch die Lackbildung mit verschiedenen Metallbasen als Lack verschiedenfarbig erhalten werden kann. Erstere Eigenschaft besitzen, wie erwähnt, viele künstliche Teerfarbstoffe. Sie müssen daher, will man einen bestimmten Farbton festhalten, mit Verdünnungsmitteln versehen werden. (Näheres unter Teerfarbstoffe, 13. Kap.)

Will man Indigo im Stück erkennen und etwa vom Pariserblau unterscheiden, das ebenfalls Kupferglanz besitzt, so erhitzt man ihn

[1]) Das im Pflanzenindigo vorhandene und seinen Grünstich verursachende Indigbraun ist außerordentlich lichtunecht. Es blaßt im Sommer schon in drei Wochen stark aus.

in einem Proberohr oder auf einem Bleche. Er sublimiert dann, wie schon kurz erwähnt, mit prachtvoll violetter Farbe und verbreitet hierbei, indem er zum Teile verbrennt, einen unangenehmen fäkalartigen Geruch. Bei starkem Erhitzen verbrennt er fast ohne Rückstand. Viele Sorten von Pflanzenindigo sind indes mit Gips oder Kreide stark verschnitten und hinterlassen beim Verbrennen eine beträchtliche Menge weißer Asche. Pariserblau dagegen sublimiert beim Erhitzen gar nicht, riecht nur schwach nach Blausäure und hinterläßt einen starken, fast schwarzen, aus Eisenoxyd und Kohle bestehenden Rückstand (Pariserbraun).

5. Thioindigorot und indigoide Farbstoffe.

Eine Frucht der Forschungen über die chemische Konstitution des natürlichen Indigos ist die i. J. 1906 von P. Friedländer ausgeführte Synthese des ersten Thioindigos, eines künstlichen Teerfarbstoffes, der sich vom Indigo dadurch unterscheidet, daß er an Stelle der beiden Stickstoffatome Schwefel enthält. Diese Farbstoffe werden von den Farbwerken Calle & Co. in Biebrich a. Rh., der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. und den Farbwerken in Höchst a. M. hergestellt. In der Folge wurden weitere von diesen dem Indigo bezüglich der allgemeinen Eigenschaften sehr ähnlichen indigoiden Farbstoffen gewonnen, die sowohl Schwefel als Stickstoff enthalten u. a. m. Zurzeit kommen zwei zur Verwendung als Malerfarben vorgeschlagene indigoide Farbstoffe in den Handel, ein hochroter, im Tone an das Englischrot erinnernder und ein purpurvioletter: Der Thioindigoscharlach R und das Thioindigorot B, (BA). Diese Farbstoffe sind bedeutend lichtechter als der blaue Indigo. Aquarellaufstriche haben sich bei ununterbrochener Belichtung innerhalb eines Jahres nicht verändert[1]). Sie können daher als Aquarellfarben verwendet werden, nicht dagegen in Öl, da sie darin noch stärker löslich sind als Indigo und daher durchschlagen. Außerdem blassen die Ausmischungen des letzteren mit Weiß in Öl außerordentlich rasch aus. (Näheres über diese Erscheinungen s. u. Teerfarbstoffe.)

6. Kasseler Braun.

7. Van Dyckbraun.

8. Kölner Erde.

Kölner Umbra.

9. Kesselbraun.

Spanisch Braun.

Diese Farbstoffe sind im wesentlichen Braunkohlen, also organische Stoffe mit mineralischen, erdigen und tonigen Beimengungen,

[1]) Nach Prof. Täuber übersteigt die Lichtechtheit der von ihm untersuchten Sorten von Thioindigo sogar jene des reinen Krapplackes. Chem. Ztg. 1908 S. 1082.

die Eisenoxyd und auch Manganoxyde enthalten. Sie unterscheiden sich von der echten mineralischen Umbra dadurch, daß sie im Proberohr erhitzt brenzlich riechende Dämpfe und braune Destillationsprodukte abgeben und an der Luft erhitzt unter Hinterlassung von Asche verbrennen. Ferner lösen sie sich beim Erwärmen mit Kalilauge zum Teile mit brauner Farbe (Braunkohlen sind in Laugen teilweise löslich, Steinkohlen nicht) und werden dadurch leicht erkannt.

Diese in Öl- und Aquarellmalerei viel verwendeten Farben sind wie alle bituminösen oder humusartigen Stoffe nicht lichtecht und blassen zu einem stumpfen Grau ab. Außerdem sind sie in Öl, wegen ihrer teilweisen Löslichkeit in diesem, mit Vorsicht anzuwenden, da sie hierdurch Nachdunkeln veranlassen. Ähnliche Eigenschaften zeigen

10. Bister

Rußbraun und sog. brauner Lack.

Diese Farbstoffe sind präparierter Glanzruß von Kienholz also ganz organischer Natur. Sie verbrennen fast ohne Rückstand. Die Bezeichnung brauner Lack ist also unrichtig. In Öl sind sie teilweise löslich und werden daher mit diesem fast nicht verwendet. Dagegen wird Bister in der Aquarellmalerei häufig gebraucht. Er blaßt wie alle derartigen Farbstoffe am Lichte bald aus.

11. Sepia.

Unter diesem Namen kommt der Farbstoff des Tintenfisches in den Handel. Er wird meist in der Weise gewonnen, daß der eingetrocknete Saft des sog. Tintenbeutels dieses Fisches in Alkalilauge gelöst, filtriert, mit verdünnter Salzsäure in unlöslicher Form ausgefällt und getrocknet wird. Die Sepia ist in Wasser ganz unlöslich und wird in der Aquarellmalerei verwendet. Sie ist zwar nicht ganz lichtbeständig, doch weit lichtechter als die übrigen braunen organischen Farbstoffe. Echte Sepia hinterläßt beim Verbrennen keine Asche. Manche Sorten Sepia werden „koloriert", d. h. mit Zusätzen von Krapplack versehen. Diese enthalten dann Asche. Auch Umbra kommt als Zusatz vor. Man erkennt diesen an der braunen Farbe der Asche und daran, daß diese mit Salzsäure Chlor entwickelt.

12. Asphalt, Erdpech oder Bitumen.

Mit diesem Namen bezeichnet man braune bis schwarze pech- oder teerartige, mit spezifischem Geruch behaftete Naturprodukte, welche an verschiedenen Orten vorkommen. Am längsten bekannt ist der syrische Asphalt vom toten Meere, außerdem kommt er vor auf Trinidad, Bermudez, in Kalifornien (La Patera), auf Kuba (Bejucal), in Texas (Beaumont), Mexiko (Chapopote); es gibt ferner Maracaibo- und Barbadosasphalt; außerdem kommt er bei Baku und im Kaukasus vor. In Deutschland findet er sich bei Pechelbronn und Hatten, in der Schweiz im Val Travers. Die weichen und weniger reinen Sorten dienen als Pflastermaterial, zur Herstellung von Dach-

pappe usw. Als Malerfarbe wird nur syrischer Asphalt verwendet. Der natürliche Asphalt besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. Daneben finden sich Stickstoff- und Schwefelverbindungen und wenig Asche.

Es ist begreiflich, daß ein derartiger organischer Farbstoff in Ölen löslich sein muß. In der Tat löst sich Asphalt in Leinöl und Mohnöl schon bei gew. Temperatur reichlich; leichter noch in Terpentinöl. Diese Lösungen sind unter dem Namen Eisenlacke oder Asphaltlacke bekannt. Da der Asphalt sonach einer der Grundbedingungen, den ein in der Malerei mit Strichfarben verwendbarer Farbstoff genügen muß, nämlich der Unlöslichkeit im Bindemittel, nicht entspricht, so ist kein Grund vorhanden, ihn in die Normalfarbenskala aufzunehmen, obwohl er in Öl sehr häufig verwendet wird. Asphalt ist allerdings eine der brillantesten braunen Lasurfarben, die man kennt, eine Eigenschaft, welche zum Teil gerade eine Folge seiner Löslichkeit in Öl ist. Daß Asphalt deshalb bei Anwendung in der Untermalung durchschlägt, d. h. in die oberen Bildschichten diffundiert, wurde schon bei Besprechung der blutenden Farben erwähnt. Er gibt also wie kein anderer Farbstoff zum Nachdunkeln der Bilder Anlaß. Seine weitere Eigenschaft, der schlechteste Trockner unter allen Pigmenten zu sein, beruht ebenfalls auf seiner Löslichkeit in den Ölen und verursacht eine zweite Schädlichkeit, nämlich das Rutschen und Laufen der Bildschichten, die auf ihm liegen, Erscheinungen, die durch das ungleichzeitige Trocknen der Schichten hervorgerufen werden. Asphalt soll daher als Künstler-Ölfarbe nur mit rasch trocknenden Lacken angerieben und ausschließlich als Schlußlasur verwendet werden. Es ist ferner bekannt, daß er nicht hinreichend lichtecht ist und mit der Zeit in ein stumpfes Schwarzbraun übergeht. Endlich ist zu erwähnen, daß der Asphalt nicht in eine ölechte Malerfarbe verwandelt werden kann, wie etwa das Alizarin durch Umwandlung in den Krapplack, da er weder saure, noch basische Eigenschaften besitzt, also sich mit Metallbasen nicht zu einem Farblack verbindet.

In der gewerblichen Verwendung zur Herstellung von Lacken vertritt der Asphalt die Stelle der Harze, fungiert also hier nicht eigentlich als Farbstoff, sondern an Stelle eines Bindemittels. Die Asphaltlacke zeigen gegenüber den anderen mittels fetten Ölen hergestellten gewerblichen Lacken die Eigenschaft, durch starke Belichtung vorzeitig zerstört zu werden. Nach Versuchen von M. Toch wirken die chemisch aktiven Strahlen des Sonnenlichtes und der Luftsauerstoff auf die sogen. Bitumen, d. h. die natürlichen Schwefel und Stickstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (s. Kapitel: Organische Verbindungen und Mineralöle), zu welchen der Asphalt gehört chemisch verändernd derart ein, daß die Haltbarkeit derartiger Anstriche leidet. Man kann diese Veränderung des Asphalts auch an Ölbildern beobachten und er sollte auch aus diesem Grunde in der Ölmalerei nicht verwendet werden. (Vgl. 30. Kap. Van Eycktechnik.)

Seit längerer Zeit werden künstliche Asphalte aus Petroleum, Stein- und Braunkohlenteerpech hergestellt, die unter Namen wie

Gilsonitasphalt, Trainitasphalt usw. im Handel vorkommen. Sie dienen des billigen Preises wegen hauptsächlich zur Herstellung der Eisenlacke und enthalten wenig oder keinen Schwefel und Stickstoff. Doch finden sich derartige Produkte vor, die zum Zwecke der besseren Haltbarkeit mit Schwefel verkocht sind. Zur Unterscheidung dieser Kunstprodukte vom natürlichen Asphalt gibt es mehrere Methoden (siehe hierüber: D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 2. Aufl., Berlin 1905).

13. Mumie

ist stofflich als ein Gemenge von Asphalt, Weihrauch und einigen Harzen mit eingetrockneten Fleischteilen und Knochenresten altägyptischer Leichen zu betrachten. Man hat in dem Alter der Mumie einen Beweis für ihre Güte als Farbmaterial zu finden gesucht. Doch ist der zur Präparation der ägyptischen Leichen verwendete Asphalt älter als die Mumien und doch nicht lichtecht. Daß Mumie in Öl besser trocknet als Asphalt, ist zum Teile dadurch erklärt, daß sie im Öle nicht ganz löslich ist; deshalb ist sie als Farbe auch körperlicher und nicht so lasierend als Asphalt. Das durch Ausziehen von Mumie mit organischen Lösungsmitteln erhaltene Mumiin ist aschefrei. Echte ägyptische Mumie, die ein geschätzter Künstlerfarbstoff ist, kommt heutzutage noch im Handel vor; doch wird sie vielfach nachgeahmt durch künstlich mumifizierte Kadaver. Ein unter dem Namen Mumienbraun im Handel befindlicher Farbstoff ist, wie schon angeführt, gebrannte Grünerde und kann als Erdfarbstoff naturgemäß nicht die Lasurfarbe Mumie ersetzen. Ägyptische Mumie ist wie der Asphalt nicht lichtecht.

Nachstehende Tabelle zeigt die Lichtbeständigkeit der besprochenen organischen Nichtnormalfarben:

Name	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Gelblack bräunlich	Juni	6 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich abgeblaßt	braun
Gelblack	„	8 „	in den dünnen Aufträgen deutlich abgeblaßt	„
Grünlack	„	8 „	den dünnen Aufträgen sehr deutlich abgeblaßt	graugrün
Karmin	„	8 „	in allen Aufträgen stark abgeblaßt	braun
Indigo	Juli—Okt.	82 „	in den dünnen Aufträgen sehr stark abgeblaßt	—
Kasseler Braun	Juni—Juli	20 „	in allen Aufträgen stark abgeblaßt	—
Karmin Nakarat	„ „	28 „	in allen Aufträgen stark abgeblaßt	braun

Name	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Gummigutt	Juli—Aug.	37 Jahre	in allen Aufträgen stark abgeblaßt	—
Ägypt. Mumie	Aug.—Sept.	43 „	in allen Aufträgen sehr stark abgeblaßt	—
Sepia	Sept.—Nov.	50 „	in den dünnen Aufträgen deutlich abgeblaßt	—
Schüttgelb	Dez.—Febr.	60 „	in allen Aufträgen sehr deutlich abgeblaßt	braun

13. Kapitel.

Die Teerfarbstoffe[1]).

Begriffe: Teerfarbstoffe, Anilinfarben; künstliches Alizarin.

Unter den Produkten der Destillation des Steinkohlenteers befinden sich Stoffe, welche als Rohmaterialien zur Herstellung von künstlichen organischen Farbstoffen dienen, die man wegen ihrer Herkunft Teerfarbstoffe nennt. Die Bezeichnung „Anilinfarbstoffe“ für diese Kunstprodukte ist ungenau, da bei weitem nicht alle dieser Farbstoffe aus Anilin[2]) hergestellt sind.

Seit der Entdeckung des ersten derartigen Farbstoffes durch den deutschen Chemiker Runge und jener des Mauveins durch den Engländer Perkin im J. 1856 wurde bis in die neueste Zeit hinein eine kaum übersehbare Anzahl von Teerfarbstoffen hergestellt und ihre Fabrikation, deren wissenschaftliche Grundlagen Deutschland entstammen, ist im Laufe der Zeit zu einem hauptsächlich deutschen Industriezweig von ganz außerordentlicher wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung herangewachsen.

Die ersten dieser Farbstoffe, wie die meisten der zunächst folgenden, waren in Wasser und teilweise in Alkohol, sowie in Ölen löslich, zeigten sich also in der Verwendung als Malerfarbstoffe unbrauchbar, da sie zu den durchschlagenden Farbstoffen gehören. Sie standen also diesbezüglich auf keiner höheren Stufe als etwa der Asphalt in der Ölmalerei. Ihre ursprünglich ausschließliche Anwendung lag denn auch keineswegs auf dem Gebiete der Malerei, sondern dem der Textilfärberei, also jener Art des Färbens, bei welcher ein in Wasser gelöster Farbstoff den zu färbenden Gegenstand nicht durch Bedeckung, sondern durch Durchdringung anfärbt. Gleichwohl

---

[1]) Vgl. A. Eibner: Über die Verwendung der Teerfarbstoffe in der Anstrichtechnik. Chemiker Zeitung XXVI (1908), Nr. 101—104.

[2]) Der oft gehörte Ausspruch: „Eine Malerfarbe ist mit Anilin geschönt“ ist unrichtig, da Anilin kein Farbstoff, sondern eine im reinen Zustande fast farblose, durch Verharzung bräunlich werdende Flüssigkeit ist, aus der man allerdings Farbstoffe herstellen kann.

verleitete die außerordentliche Schönheit und ganz besonders die fast unbegrenzte Ergiebigkeit der ersten Teerfarbstoffe, wie des Fuchsins (Magenta), Anilinvioletts, Anilinblaus, Malachitgrüns usw. mit den Verhältnissen in der Strichfarbentechnik Unkundige dazu, diese Farbstoffe in völliger Verkennung ihrer einzig naturgemäßen Verwendungsmöglichkeit in die Strichfarbentechnik einzuführen, um so auf wohlfeile Art scheinbar bessere Farben zu erzielen. Man schönte also zunächst die weniger brillant gefärbten Erd- und Mineralfarben mit diesen Teerfarben auf, um ihnen besseres Aussehen zu geben und höhere Preise dafür zu erzielen, Da jedoch gerade diese ältesten Teerfarbstoffe, wie auch die später entdeckten Eosine, Rhodamine, Safranine usw. ganz ähnlich wie viele natürliche Pflanzenfarbstoffe außer der Wasser- und Ölunechtheit noch rasches Ausbleichen im Lichte zeigten, so war die durch sie erzielte Schönung nicht von Dauer. Es wurde bereits erwähnt, auf welche Weise derartige Zusätze nachgewiesen werden können.

An diese unberechtigte Einführung der älteren Teerfarben in den Handel mit Strichfarben — sie fällt den Teerfarbenfabriken nicht zur Last — wird in Konsumentenkreisen noch heutzutage gedacht, wenn von der Unzulässigkeit der Anwendung von Teerfarben überhaupt in der Malerei gesprochen wird.

Die Fabrikation von Teerfarben hat indeß dank unermüdlicher und zwar fast ausschließlich deutscher Forscherarbeit in den letzten 20 Jahren ungeahnte Fortschritte und zwar zuerst nach zwei Richtungen hin gemacht. Zunächst gelang es schon durch die Entdeckung der Farbstoffe der Azoreihe, stickstoffhaltiger Teerfarben (Azote-Stickstoff) und durch den Ausbau dieses Gebietes den bisherigen üblen Ruf der Teerfarbstoffe bezüglich ihrer für bestimmte Verwendungszwecke zu geringen Lichtechtheit zu verbessern, da die Mehrzahl der Farbstoffe dieser Reihe jene der Fuchsinreihe, die sogen. Triphenylmethanfarbstoffe Fuchsin, Methylviolett, Anilinblau, Malachitgrün usw. an Lichtechtheit bedeutend übertrifft, wie aus den beiden folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Die Tabellen II und III zeigen ferner die nicht allgemein bekannte Tatsache, daß die Lichtechtheit der besseren obigen Teerfarben keine geringere ist als jene einiger bekannten natürlichen organischen Malerfarbstoffe; daß sie die besten derselben jedoch noch nicht erreicht.

Tabelle I.

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Chinolinrot	Juni	4 Stunden	Farbe fast ganz verschwunden	0
Eosinlack	„	5 Tage	in den dünnen Aufträgen ganz verschwunden	braun

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Methylviolettlack	Juni	5 Tage	in den dünnen Aufträgen ganz verschwunden	bläulichgrau
Magenta	„	5 „	in den dünnen Aufträgen fast ganz verschwunden	bläulichgrau
Anilinblaulack	„	5 „	in den dünnen Aufträgen fast ganz verschwunden	graublau
Malachitgrünlack	„	5 „	in den dünnen Aufträgen ganz verschwunden	graugrün
Säuregrünlack	„	5 „	in den dünnen Aufträgen fast ganz verschwunden	blaugrün
Ponceaulack	„	5 „	in den dünnen Aufträgen fast ganz verschwunden	0
Chinolingelblack	„	5 „	in den dünnen Aufträgen stark gebleicht	braun
Brillantorangelack	„	8 „	in den dünnen Aufträgen stark gebleicht	0
Naphtholgelblack	„	8 „	in den dünnen Aufträgen stark gebleicht	braun
Echtorangelack	„	23 „	in den dünnen Aufträgen stark gebleicht	0

Tabelle II.

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Geraniumlack	Februar	11 Tage	in allen Aufträgen stark gebleicht	0
Brillantlack	Febr.—Mai	2 Monat 2 Tage	in allen Aufträgen stark gebleicht	0
Amaranthlack	„ „	3 Mon. 6 Tage	in allen Aufträgen stark gebleicht	0
Echtblaulack	Jan.—April	3 Mon. 18 Tage	in allen Aufträgen stark gebleicht	grau
Echtrot	„ „	3 Mon. 16 Tage	in den dünnen Aufträgen schwach gebleicht	0
Echtgelblack	Febr.—Juni	4 Mon. 18 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich gebleicht	0
Echtviolettlack	Jan.—Juni	5 Mon. 13 Tage	in allen Aufträgen deutlich gebleicht	rötlich
Moderot 5	„ „	5 Mon. 24 Tage	in allen Aufträgen deutlich gebleicht	0

Tabelle III.

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Gelblack	Juni	6 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich gebleicht	braun
Grünlack	„	8 Tage	in den dünnen Aufträgen sehr deutlich gebleicht	graugrün
Karminlack	„	8 Tage	in allen Auftr. stark gebl.	braun
Kasseler Braun	Juni--Juli	20 Tage	„ „ „ „ „	0
Karmin Nakarat	„ „	28 Tage	„ „ „ „ „	braun
Gummigutt	Juli—Aug.	1 Mon. 5 Tage	„ „ „ „ „	0
Ägypt. Mumie	Aug.—Sept.	1 Mon. 12 Tage	in allen Aufträgen sehr stark gebleicht	0
Sepia	Sept.—Nov.	1 Mon. 18 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich gebleicht	0
Krapplack, rosa (Purpurinlack)	Febr.—Apr.	2 Monate	in drei Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Indigo	Juli -Okt.	2 Mon. 11 Tage	in den dünnen Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Krapplack, dunkel natürl.	März 1904—Okt. 1905	19 Monate	in den dünnen Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Indischgelb		3 Jahre 4 Mon.	nur im dünnsten Auftrage merklich gebleicht	0

Andererseits muß hier wiederholt darauf hingewiesen werden, daß bei mineralischen Farbstoffen ausnahmsweise Lichtunechtheiten angetroffen werden. welche jenen der empfindlicheren Teerfarbstoffe nicht nachstehen. Hierüber gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Tabelle IV.

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Karminzinnober II	Juni—Juli	18 Tage	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	schwärzlich
Chromgelb hell	„ „	19 Tage	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	braun
Chromgelb dunkel	„ „	19 Tage	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	braun
Florentiner Braun (Ferrozyankupfer)	April—Mai	24 Tage	in allen Aufträgen stark verändert	grau
Patentzinnober	„ „	1 Mon. 5 Tage	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	schwärzlich

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Kadmiumgelb hell	Juni—Juli	1 Mon. 22 Tage	in den dicken Aufträgen stark nachgedunkelt	grünlichbraun
Karminzinnober III	April—Jnni	2 Mon. 12 Tage	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	schwärzlich
Saturnrot (Mennige)	Juni—Nov.	5 Monate	in allen Aufträgen stark nachgedunkelt	schwarz

Das zweite für die Malerfarbentechnik wichtige Ereignis in der Geschichte der Teerfarbenfabrikation ist die künstliche Darstellung des Alizarins, des Hauptfarbstoffes der Krappwurzel durch Gräbe und Liebermann im Jahre 1868. Diese rief die Fabrikation der Teerfarblacke ins Leben und bot damit zum ersten Male die Möglichkeit der Verwendung dieser künstlichen Farbstoffe in der Anstreichtechnik und Malerei.

Wasser- und ölechte Teerfarbstoffe.

Der künstliche Krapplack oder Alizarinlack ist nicht nur der erste künstlich hergestellte natürliche Pflanzenfarbstoff und der erste technisch dargestellte Teerfarblack, sondern auch der erste vollkommen wasser- und ölechte Teerfarbstoff, der erhalten wurde. Da er ferner, wie im Kapitel „Krapplack" erwähnt wurde, aus reinem Alizarin hergestellt beträchtlich lichtechter ist als die meisten Wurzelkrappe, so kann gegen seine erfolgte Einführung in die Strichfarbentechnik ein Argument nicht geltend gemacht werden. Er bildet heuzutage vielmehr den Urtyp eines auch für Künstlerzwecke brauchbaren Teerfarbstoffes.

Durch die Eigenschaften des künstlichen Alizarinlackes war also der Beweis geliefert, daß es möglich ist, aus dem Steinkohlenteer einen für alle Verwendungszwecke völlig entsprechenden organischen Malerfarbstoff herzustellen. Wenn auch dieser Fall lange Zeit vereinzelt blieb, so ist die Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen, daß es künstlich gelinge, Teerfarbstoffe herzustellen, welche den künstlichen Alizarinlack nach jeder Richtung hin an Qualität erreichen bezw. sogar übertreffen. (Vgl. Tabelle V und VI.)

Seither wandte man in der Teerfarbentechnik das Augenmerk nicht mehr ausschließlich auf die Herstellung von Textilfarbstoffen, sondern suchte auch die Fabrikation von Farblacken aus diesen auszubauen, um so ohne Nachteil verwertbare, d. h. wasser-, öl- und spritechte künstliche organische Strichfarben zu erhalten.

Die ersten diesbezüglichen Versuche lieferten Farblacke, welche teils wegen zu geringer Lichtechtheit, teils wegen ihrer Unechtheit gegen Bindemittel zu Beanstandungen Anlaß gaben. Doch blieben

Verbesserungen auf diesem Gebiete nicht aus. Zunächst wurden jene obengenannten Farbstoffe, welche sich vom Fuchsin ableiten, also die Triphenylmethanfarbstoffe in Lacke überzuführen gesucht. Da diese Farbstoffe im Gegensatze zu den natürlichen Farbstoffen, wie Indischgelb, Alizarin, Karmin, Gelbholzextrakt usw. nicht saurer, sondern basischer Natur waren, da sie Abkömmlinge des Ammoniaks sind, so konnten zu ihrer Verlackung d. h. Überführung in wasserunlösliche salzartige Verbindungen nur Verbindungen saurer Natur verwendet werden. Es entstanden so u. a. die Tanninfarblacke, d. h. Verbindungen dieser basischen Farbstoffe mit dem Auszuge der Galläpfel (Tannin, Gerbsäure), welcher sauren Charakter besitzt. Daß diese Farblacke zwar annähernd wasserecht, nicht aber ölecht waren, liegt auf der Hand, da sie rein organische Komplexe darstellten. Doch wurde schon hier die praktisch sehr wichtige Tatsache konstatiert, daß eine Reihe dieser Farblacke wesentlich lichtechter war als die Farbstoffe, aus denen sie hergestellt wurden.

Einen weiteren Fortschritt in der Herstellung der Farblacke aus Teerfarbstoffen bezeichnen u. a. die Lacke aus Azofarbstoffen. Diese an sich zwar basischen Farbstoffe lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in saure Farbstoffe (die sog. Teerfarbstoffsulfosäuren) verwandeln und diese können dann, ähnlich den natürlichen sauren organischen Farbstoffen mittels anorganischer basischer Verbindungen wie Baryt- und Tonerdehydrat in echte wasser- und ölunlösliche Farblacke verwandelt werden. Hierher gehören einige der lichtechteren in den Tabellen I und II aufgeführten Farblacke.

Inzwischen wurden an sich schon wasserechte Teerfarbstoffe aufgefunden und als sog. Pigmentfarbstoffe in den Handel gebracht. Man versteht darunter solche Teerfarben, welche als Pigmente, d. h. als Anstrichfarben verwendet werden können. In diese Klasse gehören die im Jahre 1880 von Holiday und Grässler erhaltenen sog. Entwickelungsfarbstoffe der Paranitranilinrotreihe oder Eisfarben. Diese Farbstoffe sind bedeutend lichtechter als ihre Vorläufer und auch kalkecht, d. h. sie verändern die Nuance in frisch gelöschtem Kalke nicht.

Neue in der Anstreicherei und im Buntdruck viel verwendete Gruppen der sog. Pigmentfarben bilden die im Jahre 1900 von Julius entdeckten Farbstoffe der Litholrotreihe; ferner die Farbstoffe der Lackrot- und Pigmentgelbgruppe. Diese sind auch zumeist ölecht, da sie Lackfarbstoffe sind.

Die folgende Tabelle V derartiger Teerfarbstoffe zeigt, daß die besten derselben den reinen Alizarinlack an Lichtechtheit erreichen:

Tabelle V.

Farbstoff	Beginn der Belichtung	Dauer der Belichtung	Resultat: Abnahme der Tonstärken 1—4
Lack aus Lackrot P	Oktober	11 Mon. 25 Tage	in allen Tonstärken gebl.
Lack aus Pigmentecht-gelb R	„	11 „ 25 „	„ „ „ „
Lack aus Pigmentecht-gelb S	„	17 „ 20 „	Ton 1 (höchster) fast unverändert
Lack aus Pigment-gelb G	„	25 „ 20 „	Ton 1 unverändert

Über Teerfarblacke.

Der Begriff Teerfarblack für Anstrichfarben im heutigen in der Farbentechnik gebrauchten Sinne ist nicht identisch mit dem optisch-maltechnischen Begriff Lackfarbstoff, der wie bereits erwähnt nur Lasurfarben bezeichnet. Alle im gewerblichen Anstrich verwendeten Teerfarbstoffe, seien sie die freien Farbstoffe oder deren Baryt-, Tonerde- usw. Lacke, enthalten außer dem Farbstoff bezw. dem Farblack im physikalischen Sinne noch Substrate, von denen am häufigsten Schwerspat, dann Ton, Mennige usw. verwendet werden. Diese Anstrichteerfarbstoffe sind also, wie schon kurz erwähnt, Substratfarbstoffe. Die zu ihrer Fabrikation verwandten Substrate sind hier nicht nur zulässig, sondern geradezu notwendig, da die Teerfarbstoffe bezw. deren Lacke dadurch erst die für die Zwecke des gewerblichen Anstriches nötige Deckfähigkeit erlangen, also ohne dieselben Lasurfarben wären, wie der Krapplack, Karminlack usw. Die Zugabe von Substrat zu solchen Teerfarben ist außerdem notwendig, um der ohne diese auftretenden Überfärbung, die sehr häufig mit einer wenig schönen Nuancierung oder auch mit einer Nebenfarbe (Oberflächenfarbe; vgl. Indigo) verbunden ist, entgegenzuwirken. Endlich müssen die meisten Teerfarbstoffe auch deshalb ein Substrat erhalten, weil sie ohne dasselbe nicht in der für Anstrichzwecke nötigen pulverigen Form hergestellt werden könnten und ohne dieses etwa in der Form des sog. kristallisierten Krapplackes erscheinen würden, in der sie schwer traktabel wären.

Da diese Farbstoffe also meist Deckfarben sind, so ist es angezeigt, für sie den Namen Teerfarblacke fallen zu lassen und sie künftig als deckende Teerfarben zu bezeichnen. Die relativ beträchtliche Lichtechtheit der neuesten Anstrichfarbstoffe aus Teerfarbstoffen sowie ihre Wasser- und Ölechtheit rechtfertigen ihre heutige Anwendung in jenen Zweigen der Anstrichtechnik, des Lithographie- und Buntdruckes der Papierfabrikation usw., in denen die relativ kurze Dauerhaftigkeit der gefärbten Objekte jene der Farbstoffe nicht übertrifft.

Bezüglich ihrer künftigen Verwendung in der Kunstmalerei wurde von dem Kgl. Professor an der Kunstakademie in München Herrn C. Marr auf der Sitzung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien am 2. Sept. 1907 in Hannover folgender Antrag gestellt:

„Die Bestrebungen der Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren gehen u. a. dahin, Sorge zu tragen, daß für die Zwecke der Anstreicherei, Dekoratiosmalerei und Kunstmalerei künftig nur einwandfreie Farbstoffe und Bindemittel feilgeboten und die vorhandenen zurzeit noch an Qualität minderwertigen entfernt werden. Vom Standpunkte des Künstlers aus muß betont werden, daß es notwendig ist, die Palette nicht nur von den zurzeit noch vorhandenen, mit Teerfarbstoffen geschönten Farben zu befreien, sondern auch das Eindringen neuer, den Ansprüchen an Lichtechtheit und sonstige Verwendbarkeit nicht entsprechender Farbstoffe in die Künstlerfarbenskala hintanzuhalten. Es wird neuerdings in der Teerfarbentechnik versucht, den in bezug auf Lichtechtheit, Wasser- und Ölechtheit den zu stellenden Anforderungen nicht vollkommen entsprechenden neueren Pigment- und Lackfarbstoffen aus der Reihe der Teerfarbstoffe weiteren Eingang in die Technik der Strichfarben zu verschaffen, als dies bisher der Fall war. Diesem Versuche soll, soweit es sich um Verwendungszwecke handelt, bei welchen derartig weitgehende Anforderungen, wie sie in der Kunstmalerei gestellt werden müssen, nicht erforderlich sind, nicht entgegengetreten werden. Es wird zugegeben, daß die Möglichkeit vorliegt, künftig derartige, den hier gestellten Anforderungen ganz entsprechende Farbstoffe herzustellen, wie denn z. B. bekannt ist, daß der künstliche Krapplack (Lack aus chemisch reinem Alizarin) lichtechter ist als die meisten natürlichen Krapplacke. Da jedoch zurzeit dieser günstige Fall noch vereinzelt vorkommt, so wird der Antrag gestellt:

1. Die Verwendungsgebiete der zurzeit vorhandenen neueren Pigment- bezw. Lackfarbstoffe aus Teerprodukten künftig genau abzugrenzen und ihre Einführung in die verschiedenen Zweige der Kunstmalerei nicht ohne vorherige eingehendste und fachgemäße Prüfung zu betätigen, da ohne diese Maßregel unabsehbar schädliche Folgen für den Bestand von Bildwerken eintreten würden. 2. Künftige neue Erscheinungen auf diesem Gebiete von Fall zu Fall zu prüfen und nur denjenigen Verwendungen zuzuführen, für welche sie sich als geeignet erwiesen haben. 3. Die künftigen Methoden der Untersuchung derartiger Farbstoffe auf ihre Verwendbarkeit für Künstlerzwecke den hierfür üblichen Anforderungen anzupassen.“

Dieser Antrag wurde mit Stimmeneinheit zum Beschlusse erhoben. Er besagt, daß künftig kein Teerfarbstoff, der die Echtheits-

eigenschaften des Lackes aus Alizarin-Blaustich nicht erreicht, in die Künstlerfarbenskale aufgenommen werden soll und umgekehrt [1]).

Bezüglich der Grenzen der Lichtechtheit von Teerfarbstoffen und deren Lacken lassen sich zurzeit nur Vermutungen äußern. Aus eigener Erfahrung bin ich imstande mitzuteilen, daß ein violettstichiger Lack aus Säurealizarinblau BB der Höchster Farbwerke sich im Aquarellaufstrich auf Handpapier bei ununterbrochener Belichtung im direkten Sonnenlichte während fünf Jahren in allen Aufträgen in voller Tonstärke erhalten und nur einen kaum erkennbaren Rotstich angenommen hat.

Die Lichtechtheit dieses Farblackes übertrifft also jene des lichtechtesten von mir beobachteten Krapplackes mit einer Haltbarkeit von 2 Jahren und 3 Monaten fast um das Doppelte und steht, soviel mir bekannt, bis jetzt vereinzelt da. Aus der folgenden Zusammenstellung ist auch das Verhältnis der Lichtechtheit des Säurealizarinblaues BB zu seinem Lacke ersichtlich.

Tabelle VI.

Farbstoff	Beginn und Ende der Belichtung	Dauer der Belichtung	Resultat: Abnahme der Tonstärken (1—4)	Änderung des Tones in
Säurealizarinblau BB der Höchster Farbwerke	7. Okt. 1903— 15. Juni 1905	1 Jahr, 8 Mon., 8 Tage	deutliche Aufhellung in 1—3	rötlich
Lack aus Säurealizarinblau BB der Höchster Farbwerke	7. Okt. 1903— 15. Okt. 1908	5 Jahre, 7 Tage	kaum bemerkbare Aufhellung in 4	sehr schwach rötlich

Nach den bisher gemachten Erfahrungen hat man zunächst in der Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe die lichtechtesten Teerfarbstoffe zu erwarten. Hierher gehören auch das Helioechtblau und Heliochromgelb der Farbwerke vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld und die im Jahre 1901 von René Bohn erfundenen Körperfarbstoffe der Oxazinanthrachinonreihe, das Indanthren und Flavanthren der Badischen Anilin- und Sodafabrik, deren Lacke zur Verwendung als Körperfarben vorgeschlagen sind. Vom Indanthren hat Valenta [2]) bereits eine den Krapplack übertreffende Lichtechtheit festgestellt. Es dürfte berufen sein, in der Kunstmalerei den Indigo zu ersetzen. Letztere Farbstoffe sind auch durchaus wasser-, sprit- und ölecht.

Erhöhung der Lichtechtheit von Teerfarbstoffen durch Lackbildung.

Wie schon bei Besprechung der Kalkgrüne und an dieser Stelle kurz angedeutet wurde, sind in neuerer Zeit mehrfache Beob-

[1]) Es ist beabsichtigt, die bisher in Künstlerfarbenskalen noch vorhandenen den Anforderungen an Lichtechtheit nicht entsprechenden natürlichen Pflanzen- und mineralischen Farbstoffe zu entfernen und so Normalkünstlerfarbenskalen aufzustellen.

[2]) Chemiker-Zeitung 1906, S. 901. Vgl. auch E. Täuber, Farbenzeitung 1908, S. 121.

achtungen dahingehend gemacht worden, daß an sich nicht sehr lichtbeständige Teerfarbstoffe bei der Lackbildung relativ sehr lichtecht werden können. Wenn sich auch zurzeit hieraus eine allgemein gültige Regel noch nicht ableiten läßt, so steht doch jetzt schon fest, daß die Art der Lackbildung und die Wahl des Lackbildners in vielen Fällen eine beträchtliche Erhöhung der Lichtechtheit bestimmter Teerfarbstoffe zustande kommen läßt, wie die unter der Bezeichnung Kalkgrün, Kalkrot, Kalkblau, Kalkgelb im Handel befindlichen Teerfarbstoffe beweisen. Auf diesem Gebiete werden im Laufe der Zeit noch weitere wissenschaftlich interessante und technisch wertvolle Tatsachen bekannt werden, die geeignet sein können, den Teerfarbstoffen weiteren Eingang in die Strichfarbentechnik zu verschaffen. Bei Alizarinfarbstoffen bezw. deren Lacken ist diese Erscheinung, wie Tabelle VI zeigt, ebenfalls beobachtet.

Zur Ölechtheit der Teerfarbstoffe.

Es sind bei Teerfarbstoffen seit geraumer Zeit Beobachtungen dahingehend gemacht worden, daß manche im Ölaufstrich die Farbe relativ rasch verändern. Diese Erscheinung tritt nicht etwa nur bei den an sich sehr lichtunechten Teerfarben auf, sondern wird überraschenderweise auch bei einigen durch Lichtechtheit ausgezeichneten Farben beobachtet. Soviel mir bekannt, zeigen die wahren Lackfarbstoffe im chemischen Sinne des Wortes, also die mit einer Metallbasis verbundenen Teerfarbstoffe diese Eigenschaft nicht, sondern nur die sog. Lackfarbstoffe, d. h. solche, welche Mischungen von Teerfarbstoffen mit Substraten sind, und einige reinen aschelosen Farben. Man muß also hier an chemische Einwirkung der Fette, Öle, Firnisse, Lacke usw. auf den Farbstoff denken.

Dieses Gebiet ist noch so wenig durchforscht, daß zurzeit eine einigermaßen befriedigende Erklärung der betr. Vorgänge nicht gegeben werden kann. Man hat hier einen Fall, der mit schlagender Deutlichkeit beweist, daß auf dem Gebiete der Maltechnik auch für die Wissenschaft noch mancherlei Rätsel vorhanden sind. Nach meinen bisherigen Beobachtungen kommt bei diesen Tonveränderungen die Einwirkung der Belichtung nicht als Hauptursache in Betracht, da sie manchmal auch im Dunkeln stattfinden. So verschwindet in hellen Ausmischungen von Thioindigorot B und BA. mit Zinkweiß und Bleiweiß in reinem Leinöl die Farbe im Halbdunkel schon nach ca. 4 Tagen völlig. Bei einem verwandten Farbstoff konnte sogar das Abblassen über Nacht, also im nassen Öle beobachtet werden. Diese Erscheinung tritt bei einem Farbstoffe auf, der sich im Aquarellaufstrich weit lichtechter erweist als der natürliche blaue Indigo. Andere indigoide Farbstoffe wie Thioindigoscharlach R verblassen in derselben Zeit nicht. Ehe man über die Ursachen dieser auffallenden Erscheinungen völlig im klaren ist und sie zu vermeiden vermag, sind die betr. Farbstoffe als Ölfarben unbrauchbar.

Der Begriff Ölechtheit erhält demnach eine Erweiterung in der Weise, daß man jetzt als ölechte Farbstoffe solche bezeichnet, die im

Öl unlöslich sind und durch dieselbe nicht im Tone verändert werden. Vgl. die auf der Sitzung der Deutschen Farbenbuchkomm. vom 15. Aug. 1908 festgesetzte Definition des Begriffes Ölechtheit. 3. Kap. Ziff. 1.

Über Prüfungsmethoden zur technischen Bewertung von Körperfarben aus Teerfarbstoffen und sonstigen Anstrichfarben[1]).

Die Einführung einheitlicher Prüfungsmethoden zunächst für Körperfarben aus Teerfarbstoffen würde von außerordentlichem praktischen Nutzen sein, da hierdurch die Konsumenten über die Echtheitseigenschaften und wichtigsten besonderen maltechnischen Eigenschaften, sowie über die sich hieraus ergebenden Anwendungsarten der betr. Fabrikate genau unterrichtet wären und unzweckmäßige Anwendungen leicht vermieden würden. Die Prüfungen hätten sich nur auf die Eigenschaften, nicht auf die Zusammensetzung und Herstellung der Farbstoffe zu beziehen, so daß das Fabrikationsgeheimnis nicht berührt würde. Von sehr geschätzter Seite erhielt ich Mitteilung über eine seit geraumer Zeit in der Technik mit Erfolg eingeführte Methode der ziffernmäßigen Festlegung der Echtheitsgrade von Teerfarbstoffen auf Grund der Ergebnisse erprobter Prüfungsmethoden. Es schien mir diese Methode derart einfach und übersichtlich, daß ich sie zur Annahme bezw. Ausarbeitung vorschlagen möchte. Nach derselben wird der Grad der einzelnen Echtheits- und sonstigen notwendigen maltechnischen Eigenschaften durch Ziffern derart bezeichnet, daß Ziff. 1 den besten Grad der betr. Eigenschaft bezeichnet usw. Gewöhnlich genügen die Zahlen 1—5 zur Bezeichnung der in Frage kommenden Eigenschaften, z. B.:

Lichtechtheit.

Farbstoff nach Belichtung von 1 Jahr durch natürliches Licht im Freien unter Glas unverändert	Qualifikation 1
Farbstoff nach ½jähriger Belichtung etwas verändert . . .	„ 2
„ „ einmonatlicher Belichtung verändert	„ 3
„ „ achttägiger „ „	„ 4
„ „ eintägiger „ „	„ 5

Da man einerseits gegenwärtig Teerfarbstoffe kennt, welche länger als 1 Jahr im Lichte unverändert bleiben und andererseits für Anstrichfarben Lichtechtheiten von 1 Tag bis 1 Monat nicht in Frage kommen, so muß obiges Schema, um für solche Farbstoffe verwendbar zu werden, sinngemäße Abänderung erfahren. Außerdem wären in der Qualifikation nicht nur das Ausbleichen, sondern auch die Nuanceveränderungen zu berücksichtigen.

Bei den einzelnen Farbstoffen wären der Prüfung zu unterziehen: 1. Die Lichtechtheit, 2. die Wasserechtheit, 3. Kalkechtheit, 4. Ölechtheit, 5. Spritechtheit, 6. Säureechtheit, 7. das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, 8. Deckvermögen und Lasurfähigkeit, 9. Hitzebeständigkeit und Grad des Absublimierens, 10. Mischbarkeit mit Substraten, 11. Verträglichkeit mit anderen Teerfarbstoffen und

[1]) Aus Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 104, S. 1294.

sonstigen Körperfarben, 12. Verträglichkeit mit den üblichen Bindemitteln. (Auch zur Ölechtheit gehörig.) Zurzeit sind noch nicht alle Prüfungsmethoden für die Festlegung dieser Echtheitseigenschaften ausgearbeitet.

Unter den zu lösenden Fragen wären etwa folgende zu nennen: Es ist festzustellen, mit welchem Bindemittel die Belichtungstafeln hergestellt werden sollen, wie die Belichtung stattfinden soll, welche Beziehung zwischen den Effekten der Belichtung im Sonnenlichte, im zerstreuten und künstlichen Lichte bestehen. Es existieren ferner bezüglich der Bestimmung der Deckkraft keine einwandfreien Methoden, die objektive Beurteilung ermöglichen[1]). Der Grad der Lasierfähigkeit wurde bisher überhaupt nicht bestimmt. Bezüglich der Prüfung der Hitzebeständigkeit handelt es sich in erster Linie um die Frage der etwaigen Nuanceveränderung des Farbstoffes bezw. des Bindemittels und erst in zweiter um das Absublimieren. Ferner ist den beim Mischen der Teerfarbstoffe mit Substraten vorkommenden Nuanceveränderungen Beachtung zu schenken. Die Frage der Verträglichkeit der Teerfarbstoffe untereinander ist noch wenig beleuchtet; sie ist indessen nicht zu umgehen, da sie auch bei den anorganischen Farbstoffen Prüfungsgegenstand ist. Außerdem kommt noch die Frage der Mischbarkeit der Teerfarben mit den anorganischen Farbstoffen in Betracht, welche zum kleineren Teile unter (10) fällt. Es ist anzunehmen, daß sich Gesichtspunkte zur generellen Lösung dieser Fragen finden lassen werden.

Aus den Resultaten der Anwendung der oben genannten Prüfungsmethoden auf die einzelnen, zur Verwendung in der Anstrichtechnik vorgeschlagenen Körperfarben aus Teerfarbstoffen, welche in den Preislisten in tabellarischer Form aufzuführen wären, ergäbe sich dann bei dem Verbraucher ihre Verwendbarkeit in den einzelnen Maltechniken ganz von selbst. Überträgt man diese für Teerfarbstoffe schon bestehende ziffernmäßige und tabellarische Bewertung in sinngemäßer Weise auf Mineral- und Erdfarben, so ist für das gesamte Material an Körperfarben ein einheitlicher Beurteilungsmodus geschaffen, der, für Fabrikanten, Konsumenten und Händler gleicherweise verbindlich, viel dazu beitragen wird, den Farbenhandel und Verbrauch in sichere Bahnen zu leiten.

Auf der Sitzung der Deutschen Farbenbuchkommission vom 15. Aug. 1908 in München wurde die Bildung einer Kommission zur Prüfung der Echtheitseigenschaften der Teerfarbstoffe beschlossen und ihre Zusammensetzung auf der Sitzung der V e r e i n i g u n g d e u t s c h e r F a r b e n- u n d M a l m i t t e l i n t e r e s s e n t e n am 14. Sept. 1908 in Karlsruhe festgelegt.

Die Grenzen für die Verwertbarkeit der Teerfarbstoffe in der Maltechnik sind leicht zu ersehen. Sie sind in denjenigen Maltechniken nicht anwendbar, die absolute Wetterfestigkeit der Pigmente voraus-

[1]) Der neue Apparat zur Bestimmung der Deckfähigkeit nach Dr. P. Beck kann hier Dienste leisten.

setzen. Da z. B. in der Fresko- und Mineralfarbentechnik nur die wetterfestesten Mineral- und Erdfarben Verwendung finden können, so sind hier alle organischen Farben, gleichgültig welcher Herkunft, auszuschließen. Dagegen sind die sogen. kalkechten Teerfarbstoffe wie die Kalkgrüne usw. in der Tüncherei, wo es sich um eine relativ kurze Dauer der Anstriche überhaupt handelt, wohl anwendbar.

Zur Kenntlichmachung der z. Z. im Handel vorkommenden Teerfarben für Anstrichzwecke usw. machte der Verband deutscher Farbenfabriken auf der Generalversammlung i. J. 1908 den Vorschlag, den Namen aller derjenigen Anstrichfarben, welche Teerfarbstoffe als konstituierende, also notwendige Bestandteile enthalten, das Kennzeichen (T) beizufügen. Diese künftigen T-farben sind nicht zu verwechseln mit den S-farben, als welche mit Teerfarben geschönte mineralische Farben gelten sollen.

Giftige organische Malerfarben.

Bezüglich der Frage der Giftigkeit der organischen Farbstoffe ist zu erwähnen, daß hierüber in Malerkreisen vielfach irrtümliche Anschauungen herrschen. Seiner Natur nach ist keiner der zurzeit gebräuchlichen organischen Farbstoffe giftig, ob natürlich oder künstlich, ob Lackfarbstoff oder Farbstoff ohne Metallbasis. Eine Ausnahme macht nur das Gummigutt, das giftige Eigenschaften aufweist. Die gegenteilige Meinung scheint sich dadurch gebildet zu haben, daß einige Teerfarbstoffe wie Fuchsin, Magenta früher nach dem sogen. Arsensäureverfahren hergestellt wurden und daher häufig Spuren von Arsenik enthielten, wodurch besonders beim Tragen von gefärbten Stoffen Vergiftungsfälle vorkamen. Wie aus dem Kapitel Teerfarben hervorgeht, haben Fuchsin und die ihm nahestehenden Farbstoffe aus Teerprodukten in der Malerei überhaupt keine Bedeutung mehr. Außerdem ist das Verfahren der Darstellung dieser Farbstoffe mit Arsensäure längst verlassen. Es gibt daher z. Z. keine giftigen Teerfarbstoffe für Anstrichzwecke.

Zweiter Teil.

Die Binde- und Bedeckungsmittel.

Malweisen, Malgründe und Grundierungen.

Einleitung.

Zweck der Bindemittel und ihr Verhalten zu den Farbstoffen.

Die in der Tüncherei, Anstreicherei, Lackiererei, Dekorations- und Kunstmalerei verwendeten Bindemittel erfüllen in erster Linie den Zweck, vermöge ihrer Klebekraft die Farbstoffkörnchen untereinander und an der Unterlage, der Grundierung derart haften zu machen, daß sie nicht abwischbar sind. Sie sollen ferner die nicht unbeschränkt haltbaren Farbstoffe mit einer mehr oder weniger wirksamen Schutzhülle umgeben. Der durch diese gewährte Schutz ist abhängig von der Beschaffenheit und Menge der Bindemittel und wird bewirkt durch Abschluß der Farbstoffe von der Luft. Je geringer die Menge des Bindemittels und je poröser es nach dem Trocknen ist, desto geringer ist der Schutz, den es gewährt. Am besten schützen von den organischen Bindemitteln die fetten Öle; ganz besonders die Öllacke und sogen. Essenzfirnisse. Andererseits muß betont werden, daß bei gleichartiger Beanspruchung die mineralischen Bindemittel haltbarer sind als die organischen (vgl. Fresko- und Mineralmalerei). Ihre Anwendung ist jedoch auf die Wandmalerei beschränkt und es werden daher in der Anstreicherei und Tafelmalerei hauptsächlich organische Bindemittel verwendet. Diese können unter besonders ungünstigen Umständen und hauptsächlich bei unrichtiger Anwendung ausnahmsweise zu einer Gefahr für den Bestand von Bildwerken werden und zwar allgemein deshalb, weil sie als organische Stoffe weit vergänglicher sind als die haltbarsten mineralischen Farbstoffe und im besonderen, weil einige davon weniger widerstands-

fähig gegen die Einflüsse der Atmosphärilien sind als die übrigen. Die schädlichen Einflüsse der unsachgemäßen Verwendung mehrerer verschiedenartiger organischer Bindemittel in einem und demselben Bildwerke werden im 29. Kap.: Ölmalerei und im 30. Kap.: Ölharzfarben näher erörtert. Es ist ersichtlich, daß für alle mit organischen Bindemitteln hergestellten Malereien auch dann, wenn sie nach chemischen und physikalischen Grundsätzen einwandfrei hergestellt sind, ein Zeitpunkt eintreten muß, wo der natürliche Vorgang der Zerstörung der organischen Bindemittel den Verfall der Bilder oder Anstriche einleitet. Am raschesten ist dieser Vorgang bei Ölanstrichen im Freien zu beobachten. Es ist Aufgabe des Anstreichers, Malers und Farbenfabrikanten, diesen Zeitpunkt durch rationelle Wahl und Anwendung der Bindemittel möglichst hinauszuschieben.

Ganz allgemein ist ein Ölfarbenauftrag um so weniger haltbar, je dicker er ist und je geringere Haftfestigkeit er am Malgrunde besitzt. Letztere wird dann gefährdet, wenn die Elastizität und Ausdehnung beider Schichten sehr verschieden voneinander sind. Es kann dann in kurzer Zeit Reißen und Springen, sowie Abbröckeln der Farbschichte eintreten. Gefahrbringend ist ferner das Übereinanderlegen von Bildschichten mit ungleichartigen Bindemitteln. Die Verschiedenheiten in den Trockenzeiten und der Elastizität der einzelnen Schichten verursachen frühes Springen und Reißen der betr. Bilder oder Anstriche. Bei Besprechung der Ölmalerei werde ich zu zeigen versuchen, daß nach dieser Hinsicht heutzutage viel zu wünschen übrig bleibt.

Die Bindemittel üben außerdem, wie schon im 2. Kapitel, Ziff. 6: Deckfarben ausgeführt wurde, je nach Qualität und Quantität eine geringere oder größere optische Wirkung auf die Farbstoffe aus, indem sie den Farbton in geringerem oder höherem Grade vertiefen, da sie vermöge ihres flüssigen Zustandes an die Stelle der Luftzwischenräume zwischen den einzelnen Farbstoffkörnern tretend, die unregelmäßige Zerstreuung des weißen Lichtes an der Oberfläche der Farbschichte (Oberflächenlicht) aufheben und das Licht unzerstreut in die Tiefe leiten. Daher erscheinen die angeriebenen Farben im Tone stets tiefer als die entsprechenden Pigmentpulver. Bei Anwendung von Öl als Bindemittel sind sie auch in der Durchsicht klarer und transparenter, also weniger deckend als die Farbenpulver. Dieser Umstand mag, wie Ostwald darlegte, viel zur Ausbildung der modernen pastosen Malerei in Öl beigetragen haben. Bei Anwendung von Öl als Bindemittel, das beim Trocknen nicht wie das Wasser flüchtig ist, sondern sich in ein trockenes, ebenfalls durchsichtiges Medium verwandelt, ändert sich naturgemäß der Ton der damit angeriebenen Farben auch nach dem Trocknen nicht. Die nicht flüchtigen Bindemittel stellen also durch Ausschaltung der Luft, die sich zwischen den Körnern der Farbstoffpulver befand, sozusagen eine bleibende optische Brücke (optischen Kontakt) zwischen dem Lichte und dem Farbstoff her. Es geben demnach diese Bindemittel den Farbstoffen einen optischen Charakter, den sie im pulverförmigen Zustande nicht besitzen.

Da ferner die verschiedenen Bindemittel die Farbstoffe in bezug auf ihre Konsistenz und damit auch in der Verarbeitung, der Malfähigkeit und Ausdrucksfähigkeit verschieden beeinflussen, so bedingen sie und nicht etwa die Pigmente allein den maltechnischen Stil. Die optische, technische und künstlerische Ausdrucksfähigkeit der verschiedenen Bindemittel ist wie bekannt graduell sehr verschieden. Die vielfältigste und höchste Ausdrucksfähigkeit besitzen die fetten trocknenden Öle und Harzlösungen. Daher ist die Öl- bezw. Ölharzmalerei in optischer, technischer und künstlerischer Hinsicht die vollkommenste Art von Malerei für Tafelbilder.

Die Bindemittel sind ferner, wie schon erwähnt, in bezug auf ihre Haltbarkeit außerordentlich verschieden voneinander. Sie bedingen also neben den Pigmenten nicht nur Stil und Technik, sondern auch die Verschiedenheit in der Haltbarkeit der Objekte der einzelnen Malweisen. Die Haltbarkeit der Farbstoffe kommt erst als zweites Moment in Betracht. Diese ist bei Kenntnis ihrer Eigenschaften durch sorgfältige Auswahl und Gruppierung weit leichter zu erreichen als die Haltbarkeit gewisser Bindemittel bei unrichtiger Anwendung bezw. Beanspruchung.

Kein Bindemittel darf mit Farbstoffen chemische Verbindungen eingehen, wodurch der Farbton dauernd verändert würde (Näheres hierüber im 29. Kapitel: Ölmalerei) und darf ihnen auch sonst nicht schaden (vgl. Thioindigo, 12. Kapitel, Ziff. 5 und über Ölechtheit im 13. Kapitel: Teerfarbstoffe). Daß die Bindemittel die Farbstoffe nicht lösen dürfen, wurde schon erwähnt.

Einteilung der Bindemittel.

Man kann sie zunächst nach physikalischen Gesichtspunkten einteilen in solche, durch die die Tonwerte der nassen Farben beim Auftrocknen verändert werden und in solche, welche sie stehen lassen. Zu den ersteren gehören alle wässerigen und ölig-wässerigen Bindemittel; zu letzteren die Wachse, fetten trocknenden Öle und Harzlösungen. Eine weitere Einteilung ergibt sich nach der Art, wie die Bildfläche sich gegen das weiße Licht verhält, je nachdem es nämlich der Hauptsache nach reflektiert (Oberflächenlicht, zerstreutes Licht), oder absorbiert wird (Tiefenlicht). Zur ersteren Art gehören alle Malweisen, bei welchen mit Wasserfarben und hauptsächlich deckenden Farbstoffen gearbeitet wird, also die Kalktüncherei, das Fresko, die Gouache- und Aquarellmalerei neueren Stiles, ferner die Mineral-, Kasein- und Temperamalerei vor Aufgabe des Schlußfirnisses. Diese Malweisen zeigen untereinander feine Unterschiede in der optischen Wirkung, so das Fresko von der Kasein- und Mineralmalerei auf Wänden usw., die durch die optische Verschiedenheit der Bindemittel bedingt sind. Hauptsächlich Tiefenlicht zeigt die Ölmalerei und zwar besonders die mittelalterliche und bedingungsweise die Aquarellmalerei älteren Stiles mit Transparentfarben.

Man kann ferner Malweisen unterscheiden, bei welchen wesentlich nur Deckfarben und solche, bei welchen hauptsächlich Lasurfarben

verwendet werden und endlich solche, wobei beide Arten von Farben zur Anwendung gelangen. Es liegt auf der Hand, daß eine Malweise letzterer Art, da ihr die Summe aller dem Bindemittel und Farbstoffmaterial innewohnenden Ausdrucksfähigkeiten eigen ist, die künstlerisch vollkommenste sein muß. Dies trifft, wie schon angedeutet, auf die Ölmalerei zu.

Die Pastellmalerei.

Scheinbar ohne Bindemittel wird nur in der Pastellmalerei gearbeitet, eine Malweise, die im 18. Jahrhundert hauptsächlich durch Raphael Mengs, die Rosalba Carriera u. a. zu hoher Blüte gelangte, aber vereinzelt schon früher, so u. a. von Lionardo da Vinci und Daniel du Monstier († 1646) ausgeübt wurde. Auch die Pastellmalerei ist keineswegs eine bindemittellose Malerei; denn der Tragantgummi, womit die Farbstifte hergestellt werden, ist das Bindemittel, mittels dessen die Pastellstifte geformt werden und das Fixieren des fertigen Pastells bedeutet nichts anderes als die nachträgliche Aufbringung des zur Festkittung der Farbstoffpartikelchen an dem Malgrunde nötigen Bindemittels.

Die optische Wirkung der Pastelle ist vor dem Fixieren im wesentlichen jene der trockenen Pigmentpulver. Da diese hier zumeist stark mit Weiß versetzt werden, so zeichnen sich die Farben durch besondere Helligkeit und viel Oberflächenlicht infolge der starken Lichtzerstreuung aus. Naturgemäß fehlen daher dem Pastell Tiefenlicht und Lasurwirkung gänzlich. Diese Bilder besitzen also weit größere Helligkeit als alle anderen Malereien und sind ausgezeichnet durch eine gewisse Duftigkeit und Weichheit des Tones, bei geringen Meistern durch kreidiges Aussehen. Es liegt auf der Hand, daß die Pastellfarben sich infolge ihres spezifischen optischen Effektes nur zur Darstellung besonderer Sujets, wie Frauenporträts, Blumen, gewisser landschaftlicher Darstellungen usw. eignen. Dagegen muß zugegeben werden, daß in Pastell kräftigere Farbwirkungen erzielbar sind, als die meisten in dieser Technik hergestellten Portraits des Rokoko aufweisen. Die Tonunterschiede der Pastelle der Rosalba einerseits und des Raphael Mengs andererseits in der Dresdener Galerie sind hierfür beweisend. Man kann in Pastell auch noch satter und dunkler intonieren als Mengs, wenn man die Menge der den Stiften zugesetzten Kreide verringert. Es verbleibt jedoch stets die besondere, durch das zerstreute Oberflächenlicht hervorgerufene optische Wirkung der Pastellfarben, welche die Darstellung glatter, glänzender Gegenstände usw. nicht in überzeugender Weise gelingen läßt. Hierzu kommt die Empfindlichkeit der Pastelle gegen Erschütterung durch Abstäuben der Farben, solange sie nicht fixiert sind, sowie die Veränderung ihrer optischen Wirkung durch das Fixieren, wobei ein Teil der Duftigkeit verloren geht und die Bilder dunkler und härter im Ausdruck erscheinen. Um diesen unerwünschten Effekt auf ein Mindestmaß zurückzuführen, muß das Fixiermittel sparsam verwendet werden. Man bringt es am besten mit dem Zerstäuber auf. Ostwald empfiehlt zu diesem Zwecke eine

Lösung von Kasein in Hirschhornsalz. Pastelle müssen zur Vermeidung des Ansetzens von Staub unter Glas aufbewahrt werden. Bei dem Mangel hinreichenden Schutzes der Pastellfarben durch das Fixiermittel und infolge ihrer meist sehr hellen Intonierung schadet die Anwendung lichtunechter Farbstoffe im Pastell weit mehr als in irgend einer anderen Maltechnik. Trotzdem ist gerade hier das Eindringen ganz lichtunechter Teerfarben am öftesten beobachtet. Professor Schultz wies vor wenigen Jahren in einem Satze von 64 Stück französischer Pastellfarben in 30 Fällen die Anwesenheit des sehr lichtunechten Teerfarbstoffes Rhodamin B nach [1]). Es sind daher derartige Farbstoffe gerade für Pastellfarben auszuschließen.

Wenn Professor Ostwald in seinen Malerbriefen und anderwärts die Pastellmalerei als die haltbarste Art von Tafelmalerei bezeichnete, so erklärt dieses scheinbare Paradoxon sich aus dem über die beschränkte Haltbarkeit der organischen Bindemittel gegenüber der unbeschränkten Beständigkeit der widerstandsfähigsten mineralischen Farbstoffe Gesagten wohl genügend. Es ist ersichtlich, daß eine Malerei, die nur mit ganz lichtechten und miteinander verträglichen Farbstoffen und unter möglichst beschränkter Anwendung von organischen Fixierungsmitteln hergestellt ist, sich am widerstandsfähigsten gegen Belichtung verhalten muß und auch sonst genügend beständig ist, vorausgesetzt, daß die Haftfestigkeit der Pigmente auf dem Malgrunde hinreichend erzielt ist.

Die historische Tatsache des allmählichen Überganges der mittelalterlichen lasierenden Tafelmalerei in die moderne deckende mit ihrer Vermeidung des Glanzes der Bildoberfläche ist naturwissenschaftlich teilweise begründet, da bei weitem nicht alle Objekte der malerischen Darstellung in solcher Ausdehnung Glanz besitzen, wie ihn die meisten mittelalterlichen Tafelbilder in Öl aufweisen. Andererseits erscheint der vollständige Verzicht auf die so reiche optische Wirkung der Lasurfarben, wie er in der heutigen glanzlosen Malerei der Neo-Impressionisten vorkommt, und dadurch auf die naturwahre Darstellung von glänzenden Objekten, wie Gewässern, Metall und Glas usw. nicht berechtigt und ist geeignet, in solchen Fällen der oberflächlichen Darstellung Vorschub zu leisten. Da die Pastellmalerei die naturwahre Wiedergabe solcher Effekte nicht im wünschenswerten Maße erlaubt, weil ihre Lasuren nur trübe sein können und daher Glanz in dieser Technik überhaupt nicht überzeugend dargestellt werden kann, so darf die zu starke Hervorhebung des Pastells als eine zu weit gehende Verallgemeinerung bezeichnet werden.

Vom Standpunkte der Haltbarkeit infolge der geringen Menge des vorhandenen organischen Bindemittels steht das Pastell allerdings über manchen Erzeugnissen der Ölmalerei. Es teilt mit dem Fresko und der Mineralmalerei den Vorteil, daß die Farben durch das Altern keinerlei Bräunung annehmen; erreicht diese aber bei dem Mangel eines anorganischen Bindemittels wohl nicht an Dauerhaftigkeit bei gleicher Beanspruchung in Innenräumen.

[1]) Techn. Mitt. f. Malerei XVI (1899), Heft 9.

Fast alle Farben für Pastellmalerei gehören zu den Verschnittfarben, da sie durch Mischung mit Weiß hergestellt sind.

Die Frage der historischen Entwickelung der einzelnen Maltechniken ist trotz umfangreicher Forschungen noch nicht in allen Fällen einwandfrei gelöst. Ihre Wichtigkeit erhellt aus dem Umstande, daß die Technik der ältesten haltbaren Malereien bei dem Versuche der Begründung moderner rationeller Malverfahren vorbildlich werden muß. Es ist indes hier zu erwähnen, daß die einwandfreie Beurteilung der guten Erhaltung antiker und mittelalterlicher Malereien nicht ohne Rücksicht auf lokale Verhältnisse wie Klima und besondere die Haltbarkeit günstig beeinflussende Umstände erfolgen kann. So verdanken die ägyptischen Leimmalereien der Trockenheit des dortigen Klimas, die pompejanischen Wandmalereien der besonderen Art ihrer Aufbewahrung vor der Ausgrabung größtenteils den günstigen Erhaltungszustand.

Im folgenden ist die historische Seite einzelner Maltechniken soweit als hier möglich und im Anschlusse an die Besprechung der einzelnen Bindemittel berücksichtigt.

Natürliche Einteilung der Bindemittel für Strichfarben.

Einteilungsgrund ist wie bei den Farbstoffen die Zugehörigkeit der Bindemittel zu den mineralischen oder organischen Verbindungen. Hiernach unterscheidet man:

A. Mineralische Bindemittel.

Gelöschter Kalk: Kalktüncherei, Freskomalerei, buon fresco.

Wasserglas, mineralischer Leim: Wasserglasmalerei, Stereochromie, Keimsche Mineralmalerei.

B. Organische Bindemittel.

Vegetabilische Leime: Gummi arabicum Tragant, Kirschgummi, Dextrin, (Honig, Glyzerin Ochsengalle, Zucker). } Aquarellmalerei und Gouache.

Tierische Leime: Pergamentleim: Frühmittelalterliche sogenannte Leimtempera.
Knochenleim: Leimmalerei und Tüncherei.
Hausenblase: sog. Pereiratempera.
Kaseinleim u. Kaseinkalk } Mittelalterliche u. neue Kaseinmalerei.

Eidotter: Antike und frühmittelalterliche wahre Tempera.

Künstliche Emulsionen von Trockenöl mit Wasser: Moderne Emulsionstempera.

Trocknende fette Öle: Ölmalerei.

Gemische aus trocknenden Ölen und Harzen: Ölharzmalerei der Renaissance und Neuzeit.
Bienenwachs: Antike Wachsmalerei (Enkaustik).
Wachslösungen und Emulsionen: Ganosis, byzantinische Wachsmalerei, moderne Wachsmalerei.
Verdünnungsmittel und Malmittel in der Ölmalerei: Terpentinöl (Steinöl), Lavendelöl, Rosmarinöl, Spiköl, Nelkenöl, Kopaivaöl usw.

14. Kapitel.

Nomenklatur der organischen Bindemittel und deren Ersatzmittel.

Aus dem Vorausgegangenen ergibt sich, daß in der Maltechnik die Bindemittel eine sehr wichtige Rolle spielen; in rein technischer Hinsicht wohl die wichtigste, da von ihrer Qualität und nicht zuletzt der Art der Anwendung noch weit mehr als von der Güte der Farbstoffe die Haltbarkeit der Werke abhängt. Es ist daher eingehende Kenntnis des chemischen und besonders des physikalischen Verhaltens der Bindemittel für den Maler ebenso wichtig als die der Farbstoffe. Hierzu kommt die richtige Beurteilung der Bedeutung der Surrogate oder Ersatzmittel gerade auf diesem Gebiete der Maltechnik.

Für die in der Malerei als Bindemittel verwendeten Naturstoffe aus dem Pflanzen- und Tierreiche werden vielfach Ersatzprodukte verwendet. Die Gründe hierfür sind zweierlei: Es erscheint vielfach wünschenswert, hauptsächlich für gewerbliche Verwendung, die oft teuren Naturprodukte durch billige, annähernd dasselbe leistende einzelne künstliche Ersatzstoffe oder Kompositionen mehrerer solcher zu ersetzen. Heutzutage gibt es Ersatzmittel für Schellack, Kopale, Bernstein, Terpentinöl, ja sogar für Leinöl usw. Manchmal besteht sodann hier das Bedürfnis, bestimmte natürliche Bindemittel, welche diese oder jene unangenehme Eigenschaft besitzen, durch solche Kunstprodukte zu ersetzen, die hiervon frei sind. Indessen handelt es sich bei den Bindemitteln meist um Erreichung des ersten Zweckes. Deshalb treten gerade hier gewisse Unzuträglichkeiten bei der Anwendung in noch stärkerem Grade auf als bei den Ersatzfarbstoffen. Bei der großen Bedeutung der Bindemittel in der Maltechnik dürfen sie hier nicht übergangen werden.

Auch Ersatzstoffe für Bindemittel sind nur dann praktisch brauchbar, wenn sie die hauptsächlichsten Verwendungseigenschaften der bisher zum gleichen Zwecke verwendeten natürlichen Stoffe besitzen, keine sonstigen Nachteile zeigen und im Preise nicht höher stehen als diese.

Es wurde im Kapitel über die Nomenklatur der Farbstoffe schon erwähnt, daß man unter Ersatzmitteln sich solche Stoffe denkt, die andere chemische Zusammensetzung haben als die Materialien, die sie zu ersetzen haben, und trotzdem möglichst alle guten Eigenschaften derselben aufweisen sollen. Außerdem wurde dort erwähnt, daß

Kunstprodukte, welche in der chemischen Zusammensetzung, sowie den physikalischen Eigenschaften, somit auch bezüglich der maltechnischen Verwendungsmöglichkeiten identisch mit den Naturprodukten sind, wie das synthetische Alizarin, der künstliche Indigo usw., nicht als Ersatzfarbstoffe im eigentlichen Sinne gelten können. Endlich wurde dort darauf verwiesen, daß in einzelnen Fällen Kunstprodukte bessere Verwendung finden können als ihre Vorbilder, weil ihnen diese oder jene schlechte Eigenschaft derselben fehlt. (Vgl. Alizarin und Krapp.)

Bei den organischen Bindemitteln liegen die Verhältnisse weit komplizierter als bei den Farbstoffen. Die fetten und ätherischen Öle Harze, Wachse usw. sind nämlich nicht wie etwa Indigo, Alizarin usw. relativ einfache zusammengesetzte Verbindungen, sondern außerordentlich komplizierte und noch keineswegs wissenschaftlich erschöpfend untersuchte Gemische verschiedener organischer Stoffe. Daher ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, ein natürliches organisches Bindemittel synthetisch herzustellen. Vollkommene Ersatzprodukte für organische Bindemittel gibt es also zurzeit überhaupt nicht. Man kennt heuzutage noch keinen einzigen Fall, in dem ein künstliches organisches Bindemittel gewisse schlechte Eigenschaften des Naturproduktes nicht besäße und sonst identisch mit ihm wäre, wie wir es beim künstlichen Alizarin und Indigo gesehen haben. Endlich sind die organischen Bindemittel überhaupt weit weniger mit bedeutenden Fehlern behaftet als manche Farbstoffe, so daß hier der Grund zur Schaffung von Ersatzmitteln meist nur in den hohen Preisen der Naturprodukte liegt. Hieraus folgt, daß die derzeitigen Surrogate für organische Bindemittel für Malerfarben im Allgemeinen und von einigen Ausnahmen abgesehen sehr weitgehenden Anforderungen nicht genügen können. Um sie einigermaßen brauchbar zu machen, wird u. a. besonders bei Ersatzfirnissen gewöhnlich das Prinzip der Kompensation angewendet, d. h. es werden verschiedene Stoffe mit sich ergänzenden Eigenschaften gemischt. Daß hier bei dem Mangel genauester Kenntnis aller Eigenschaften der einzelnen Gemengteile leicht Mißgriffe vorkommen können, liegt auf der Hand. Es ist daher hier zunächst Zurückhaltung geboten, falls nicht besondere Umstände wie enorme Preissteigerung der Naturprodukte (vgl. Terpentinöl und Ersatzmittel im 19. Kap.) die Schaffung von Surrogaten erfordern.

Leider besteht aber auch hier ähnlich wie bei den Farbstoffen häufig die Gepflogenheit, zum Zwecke der Täuschung Ersatzstoffe mit den Namen der Naturprodukte oder echten Fabrikate zu belegen in ausgedehntem Maße wie u. a. die Nomenklatur der Terpentinölersatzmittel zeigt (s. diese).

Es wurden daher schon auf dem Kongresse in München vom 21. Juni 1905 Vorschläge zur Abhilfe gemacht, wobei es sich im wesentlichen um Aufstellung ähnlicher Normen handelte, wie bei den Farbstoffen. Demnach ist auch hier die Übertragung der Namen, welche Stoff- und Substanzbezeichnungen sind, auf Ersatzstoffe ohne den Zusatz „Ersatz“ unstatthaft. Auf der Sitzung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Fabrikation im Handel und

der Verarbeitung von Malmaterialien in Hannover am 2. Sept. 1907 wurde eine diesbezügliche die Nomenklatur, der Terpentinölersatzmittel betreffende Resolution folgenden Inhaltes gefaßt:

> „Es ist mit Entschiedenheit darauf hinzuwirken, daß der alte Name „Terpentinöl", eines Materiales, dessen Zusammensetzung, Verwendung und Handelswert feststeht, erhalten bleibt und nicht auf Surrogate von anderer unbestimmter Zusammensetzung und anderen Eigenschaften übertragen wird."

Der Deutsche Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie in Berlin gab in seiner Sitzung vom 6. Juli 1907 (vgl. Farbenzeitung Nr. 41, 1907) nachstehende Beschlüsse vom 4. Mai 1904 mit ergänzenden Zusätzen kund:

> „Unter Terpentinöl ist nur unverfälschtes Terpentinöl zu verstehen. Jedweder Zusatz von Mineralölen und dergleichen rechtfertigt nicht mehr die Bezeichnung „Terpentinöl". Ein Terpentinölersatz darf nicht mehr als „Terpentinöl" oder unter einer Bezeichnung, die den Glauben erweckt, es liege reines Terpentinöl vor, verkauft werden. Kienöl darf nicht einfach als „Terpentinöl" bezeichnet werden."

Die Zusätze vom 6. Juni 1907 zu diesen Bestimmungen lauten:

> 1. Terpentinersatzmittel dürfen die Bezeichnung Terpentinöl nur in Verbindung mit einem nicht irreführenden Phantasienamen tragen. Als irreführende Bezeichnungen sind besonders zu nennen:
>
> a) Herkunftsbezeichnungen. b) Eigennamen oder Firmenbezeichnungen. c) Verstümmelungen des Wortes „Terpentinöl".
>
> 2. Als synthesisches Terpentinöl bezeichnete Produkte müssen wirklich synthetisches, also auf künstlichem Wege hergestelltes echtes Terpentinöl sein.
>
> 3. Die Bezeichnung chemisch reines Terpentinöl ist unzulässig, weil es solches nicht gibt.

Der praktischen Durchführung dieser und anderer Bestimmungen stellt sich hier, wie schon angedeutet, zurzeit noch ein Hindernis entgegen, das bei der Qualifikation von Farbstoffen wegfällt, nämlich der Mangel zuverlässiger wissenschaftlicher Methoden zur exakten Charakterisierung der normalen natürlichen Materialien bezw. zum Nachweis von fremden Zusätzen in allen Fällen. Der Grund hiervon liegt in der erwähnten komplizierten Zusammensetzung der meisten organischen Bindemittel, welche die Forschung außerordentlich erschwert. Die Wissenschaft hat hier noch sehr viel nachzuholen.

Es mangelt also zurzeit am Instrumente zur Durchführung der hier notwendigen Maßregeln. Um dieses zu beschaffen, hat die Forschung gerade an dieser Stelle erneut einzusetzen. Da indes ihre Resultate nicht rasch zu erhalten sind, so gewinnt gerade hier die Ausarbeitung praktischer Prüfungsmethoden zur Qualitätsbestimmung von Bindemitteln noch höheren Wert als bei den Farbstoffen. (Vgl. Vorschläge zur praktischen Prüfung von Öllacken.)

Über die Begriffe: Substanz- und Qualitätsbezeichnung bei organischen Bindemitteln s. 27. Kap. Öllacke und Nomenklatur der gewerblichen Lacke.

Das physikalische Verhalten der organischen Bindemittel

bildet neben elementaren Kenntnissen über ihre chemische Zusammensetzung einen der wichtigsten Wissenzweige der modernen Maltechnik. Es kann nicht eindringlich genug darauf hingewiesen werden, daß ihre Gesundung nur durch sinngemäße Berücksichtigung beider Wissenszweige erreicht werden kann und daß die Chemie allein bei weitem nicht alle Rätsel löst, die hier zu lösen sind. In den Kapiteln über die Optik der Farben, über Deck- und Lasurfarben habe ich auf die hohe Bedeutung der Physik in der Maltechnik bereits hinzuweisen versucht. Im Kapitel über die organischen Bindemittel und in den sich hieran anschließenden Besprechungen über die Aquarell-, Tempera-, Öl- und Ölharzmalerei wird diese Bedeutung noch weiter darzulegen versucht werden. Ich verweise hier nur auf die verschiedene Dichte von Öl- bezw. Harzüberzügen und die daraus folgenden Beziehungen zur Haltbarkeit der Gemälde, auf die ganz verschiedenartigen Elastizitäts- und Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen organischen Bindemittel, um den Wert physikalischer Kenntnisse nach dieser Richtung hin zu beleuchten. (Vgl. u. a. die Kapitel 25 und 26: Balsame und Harze.)

15. Kapitel.

Mineralische Bindemittel.

Gelöschter Kalk.

Ätzkalk, Kalkhydrat: $Ca(OH)_2$.

Dieses Bindemittel wird in der Wand- und Freskomalerei verwendet. Seine chemischen Eigenschaften wurden schon besprochen. Es ist eine stark basische Verbindung; seine Lösung in Wasser, das sog. Kalkwasser, hat die Eigenschaften einer Ätzlauge. Als Bindemittel kommt Kalk mit Wasser angerührt in dick- und dünnflüssigem Zustande in Verwendung und wirkt hierbei teils in ungelöster, teils gelöster Form. Die Wirkung als Bindemittel ist eine doppelte. Zunächst hüllt das ungelöste Kalkhydrat die Pigmente ein und kittet sie beim Eintrocknen vermöge seiner Klebekraft an der Unterlage und unter sich fest. Nach Entweichen des überschüssigen Wassers würde das trocken gewordene Kalkhydrat den Pigmenten schon einen gewissen Schutz gewähren, denn es wird fast so hart wie Marmor. Doch vollzieht sich schon während des Verdunstens des Wassers eine langsame Umwandlung des festen Kalkhydrates durch die Kohlensäure der Luft nach der Formel:

$$\underset{\text{gelöschter Kalk}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in kohlensauren Kalk. Man unterstützt diesen Prozeß, der bekanntlich auch beim Festwerden des Mörtels stattfindet, manchmal, besonders im Winter durch Aufstellen von Koksöfen. Der sich bildende kohlensaure Kalk nimmt nun infolge der Langsamkeit des Vorganges kristallinische Struktur an. Die Kristalle wachsen zwischen die Pigmentpartikeln hinein und verbinden sie noch fester als vorher das Kalkhydrat. Es entsteht so eine wabige Struktur der Oberfläche des Kalkanstriches. Der weitere, noch wirksamere Prozeß, der beim Auftrocknen und Abbinden von Kalkmalereien vor sich geht, besteht darin, daß das Kalkwasser, indem es langsam durch Diffusion die ganze Bildfläche durchdringt und mit Kohlensäure in Berührung kommt, Kalksinter absetzt und so den Verkittungsprozeß der Pigmente unter sich und mit dem Untergrunde vollendet.

Kalkunechte und kalkechte Farben.

Wie schon bei der Besprechung des Kalkes als Pigment erwähnt wurde, zersetzt das Kalkhydrat als stark laugenhaft wirkende Substanz eine Reihe von Farbstoffen salzartiger Natur, nämlich alle diejenigen, welche sich von verhältnismäßig schwachen Säuren ableiten, wie von der Kohlensäure, Chromsäure, Essigsäure usw. Die Zersetzung dieser Farbstoffe erfolgt durch Wechselumsetzung mit dem Kalkhydrat in der Weise, daß die betr. Säure sich ganz oder teilweise mit Kalzium verbindet. Zu diesen im eigentlichen und wissenschaftlichen Sinne des Wortes kalkunechten Farben gehören: Kremserweiß, alle gelben Chromfarben, also Chromgelb, Zinkgelb, Barytgelb (gelber Ultramatin, Strontiangelb); ferner Pariserblau und daher auch alle Mischfarben aus diesem und ersteren, nämlich die Chromgrüne, Zinkgrüne (grüne Zinnober); sodann alle grünen Kupferfarben, welche Essigsäure oder Arsenik enthalten, wie Grünspan, Schweinfurter Grün usw.

Hieran schließt sich eine Gruppe von Mineralfarben, die zwar durch den gelöschten Kalk nicht chemisch verändert werden, aber nicht licht- und wetterfest sind und daher in einer Technik, die auch diese Anforderung an ihre Pigmente stellt, nicht anwendbar sind. Hierher gehört der Zinnober und, soweit bis jetzt bekannt, das technisch reine Kadmiumgelb. Die hellen Substratfarben von Kadmiumsulfid, nämlich Kadmium zitron und hell werden vom Kalkhydrate chemisch verändert und gehören daher zur ersten Gruppe. (Vgl. den Artikel Kadmiumgelb 7. Kap, Ziff. 4.)

In die dritte Gruppe der kalkunechten, weil wetterunechten Farbstoffe gehören alle organischen Farbstoffe, welche wie Karmin, Sepia, Gummigut, Kasseler Braun, Kölner Umbra, Asphalt keine Metallbasis enthalten. Ferner die Lackfarben Indischgelb und Krapplack.

Wie im 13. Kapitel (Teerfarbstoffe) schon erwähnt, gibt es heutzutage eine Anzahl von Teerfarblacken, die als Kalkfarben im Handel sich befinden und gegen gelöschten Kalk chemisch indifferent und relativ wetterfest sind, wie Kalkgrün, Kalkrot usw. Sie werden in der Tüncherei angewendet.

Wie aus diesem Umstande hervorgeht und auch die im 3. Kapitel (Nomenklatur der Farben) angegebene Definition des Begriffes „Kalkechtheit“ dartut, ist Kalkechtheit ein relativer Begriff ähnlich wie die Lichtechtheit.

Absolut kalk- und wetterecht sind nur die gegen Kalkhydrat chemisch indifferenten und auch licht- und luftechten mineralischen Farbstoffe, relativ kalkecht die übrigen genannten, gegen Kalk indifferenten, aber nicht völlig licht- und luftechten anorganischen und organischen Farbstoffe.

Man wird daher besser eine Einteilung der Farbstoffe nach dem Gesichtspunkte treffen, ob sie in der Fresko- und Mineralfarbentechnik einerseits und der Kalktüncherei andererseits tauglich sind. Für die beiden ersten Techniken sind nur die im wissenschaftlichen Sinne kalkechten und außerdem wetterechten, für die letztere auch die chemisch kalkechten, aber nicht völlig wetterechten Farbstoffe tauglich.

Demnach sind im Fresko und in der Mineralfarbentechnik verwendbar:

1. Von den natürlichen Mineralfarben: Kreide, Ton, die Gelb- und Rotocker, Umbra, Rehbraun, Grünerde, Graphit.
2. Von den künstlichen Mineralfarben: Kalkhydrat, Zinkweiß, Neapelgelb, die Eisenoxydfarben, Englischrot, Venezianischrot, Pompejanischrot, Indischrot, Caput mortuum, Morellensalz, Hausrot usw.; ferner Chromrot (Zinnober bedingt), Kobaltblau, Cölinblau, Ultramarinblau (bedingt), Kobaltviolett, Chromoxydgrün deckend und lasierend, Kobaltgrün, die Permanentgrüne und die künstlichen Schwarzpigmente.

Die Freskomalerei und pompejanische Wandmalerei[1]).

Mit dem Namen Fresko bezeichnet man heutzutage noch zwei technisch verschiedene und zeitlich getrennte Verfahren der Kalkmalerei, das echte Fresko oder buon fresco und das fresco secco. Über die Frage der ersten Anwendung der echten Freskomalerei im Altertume besteht gegenwärtig noch immer nicht völlige Übereinstimmung der Forscher. Die Manier der monumentalen Freskomalerei im modernen Sinne, d. h. das Malen auf frischen Kalkputz kam in Italien erst gegen Ende des 14. Jahrhunderts in Aufnahme oder vielleicht in Wiederaufnahme. Das älteste derartige Gemälde befindet sich im Campo Santo in Pisa und stammt von Pietro d'Orvieto aus dem Jahre 1390. Die Frage nach den Spuren der Freskomalerei im Altertume reicht, soweit bis jetzt bekannt, in den Anfang des 16. Jahrhunderts zurück, als die Thermen am esquilinischen Hügel in Rom aufgedeckt und an deren Wänden und Gewölben jene Grotesken genannten Malereien (Aldobrandinische Hoch-

[1]) Vgl. A. Eibner, Die Freskomalerei, Südd. Malerzeitung 1908, Nr. 4 u. 5; E. Kiesling, Wesen und Technik der Malerei (Abschnitt: Freskomalerei S. 170); A. Eibner, Zur Technik der pompejanischen Wandmalerei, Südd. Malerzeitung 1908, Nr. 33, 34, 35 und E. Berger, ebenda Nr. 44, 45 u. 47.

zeit) gefunden wurden, deren Eigenart und Schönheit Raphael und Giovanni da Udine zu Nachbildungen in den Loggien des Vatikans usw. begeisterten. Diese Malereien wurden schon 1550 von Vasari für Fresken, von anderen dagegen wegen ihrer bei den damaligen italienischen Fresken unbekannten Glätte für Enkaustiken gehalten. Die im Jahre 1748 begonnene Aufdeckung der i. J. 79 n. Chr. verschütteten kampanischen Städte Pompeji, Herculanum und Stabiae und der dortigen Wandgemälde veranlaßte die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über die Art der Technik der antiken römischen Wandmalereien, die jedoch wie erwähnt bis zum heutigen Tage ein eindeutiges Resultat nicht ergeben haben. Zu den ältesten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlungen gehört jene von Carciani in dem ersten Bande der von der Academia Ercolanese herausgegebenen Forschungen über die Gemälde dieser Städte vom Jahre 1757. Dort werden diese als Temperamalereien aufgefaßt. Ähnlich äußerte sich anfangs Winckelmann im Jahre 1762, wogegen Raphael Mengs 1773 die Freskotheorie vertrat, der sich später auch Winckelmann anschloß, während der Abbate Requeno 1784 diese Gemälde als Enkaustiken erklärte, eine Annahme, die durch die Untersuchungen von Chaptal 1809, Davy 1815 u. a., wobei Wachs nicht gefunden worden war, entkräftet wurde. Später vertrat Hirt (1833) die Anschauung, daß in Pompeji in Leimtempera gemalt wurde, während R. O. Müller dort örtlich getrennte Anwendung von Fresko und Temperatechnik annahm. Diesen folgte R. Wiegmann im Jahre 1836 als entschiedener Vertreter der Freskotheorie und Fr. X. Knirim mit der Annahme, in Pompeji habe sich die altägyptische Harzfarbenmalerei forterhalten, während L. v. Klenze 1838, Hittorf 1851 und J. Overbeck 1866 bei den einfachen Anstrichen und ornamentierten Flächen in Pompeji Freskotechnik, bei den Gemälden aber Enkaustik bezw. Temperamalerei annahmen. In neuerer Zeit gewann dann durch O. Donner von Richter 1869, O. Lang und A. W. Keim die Freskotheorie neue und entschiedene Vertreter. Diese Autoren stützen sich u. a. auf die Angaben von Plinius und Vitruv über die Herstellung der antiken Wandmalereien, wonach Eigenart und Haltbarkeit derselben zunächst in der von dem modernen Fresko-Verfahren stark abweichenden Dicke und Herstellungsart der Wandbekleidung zu beruhen scheint und die auch den bekannten spiegelnden Glanz dieser Wandmalereien bedingen dürfte, da dort von der Vornahme von Glättungsoperationen die Rede ist.

Daß das Prinzip des buon fresco im römischen Altertume bekannt, wenn auch nicht allseits und in anderer Weise als im Mittelalter angewendet war, geht wohl in überzeugender Weise aus den oft zitierten Stellen bei Vitruv (L. VII., c. III., 7 und 8) hervor, wo erwähnt wird, daß die Farben am Malgrunde nur dann hafteten, sobald sie auf diesen sorgfältig naß in naß aufgetragen wurden und nur dann beim Reiben abgingen, wenn sie nicht achtsam genug, d. h. auf den trockenen Grund aufgebracht wurden. Ferner nennt

Plinius schon kalkunechte Farben, wie das Purpurissum, Indigo, das Weiß von Melos, das Arsenikgelb, Appianum und die Cerussa (Bleiweiß), Angaben, die nur das Resultat der Beobachtung des Verhaltens dieser Farben im naßen und trockenen Kalke sein können. Die Gegner der Freskotheorie ziehen u. a. das häufige Fehlen der Ansatzstellen der Tagschichten auf den pompejanischen Wandgemälden als beweisend für ihre Anschauung heran, wogegen Donner einerseits die Seltenheit derselben mit Recht aus der von der modernen Freskotechnik abweichenden Herstellungsweise der antiken Tektorien erklärt, welche leichter gestattete, größere Flächen naß in naß zu bemalen als die heutige Methode und andererseits nachwies, daß Ansatzstellen sowie auch vertiefte Konturen auf pompejanischen Gemälden tatsächlich vorkommen.

Neuerdings wird von E. Berger angenommen, daß die pompejanischen Wandgemälde nach einem dem modernen Stukkolustro ähnlichen Verfahren hergestellt seien. Dieser Künstler sieht u. a. im Gegensatze zu Wiegmann in dem spiegelnden Glanze, den viele pompejanische Wände zeigen, mit Recht nicht die Wirkung der sich beim Trocknen der Gemälde bildenden oberflächlichen Schicht von kristallisiertem kohlensauren Kalk, welche höchstens einen matten Glanz (Glitzern) verursacht haben würde, sondern jene einer künstlich vorgenommenen Glättung, die tatsächlich das augenfälligste Merkmal des antiken Stuckgrundes bildet, aber auch von Donner nicht genügend berücksichtigt wurde. Berger zieht also den Schluß, daß der bei Vitruv erwähnte und tatsächlich vorhandene spiegelnde Glanz der pompejanischen Tektorien mittels eines der modernen Stukkolustro-Technik ähnlichen Verfahrens, d. h. unter Anwendung eines organischen Bindemittels, wie Seifenlösung usw. und nachheriges Glätten (Polieren) mit erhitzten Glätteisen erzielt sei. Nach neuesten Versuchen von A. W. Keim kann indessen dieser Glanz auch mittels reiner Freskotechnik unter Befolgung der Vorschrift des Vitruv bezüglich der Herstellung des Tektoriums in ähnlicher Weise hervorgebracht werden.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Frage der Technik der pompejanischen Wandmalerei scheint die Freskotheorie die größere Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit für sich zu haben. Man übersieht bei der Beurteilung dieser Frage vielfach die augenfälligen Verschiedenheiten, die zwischen der antiken und mittelalterlichen bezw. modernen Technik dieser Art von Wandmalerei bestehen, die sie allerdings auf den ersten Blick als mit vollständig verschiedenen Materialien ausgeführt erscheinen lassen. Diese Verschiedenheiten liegen zunächst in den künstlerischen Unterschieden der beiderseitigen Sujets. Die pompejanische Wandmalerei war auch in ihrer besten Zeit eine hauptsächlich dekorative Kunstübung, bei welcher besonders in der ersten Stilperiode die Herstellung großer einfarbiger und glatter Flächen ähnlich dem modernen Stukkolustro mit den zugehörigen Umrahmungen die Hauptsache, der figürliche Schmuck auf denselben oft mehr Nebensache und im Stile dem dekorativen Charakter des Ganzen angemessen gehalten war. Die auf diesen farbigen Flächen befindlichen Vollbilder nehmen zum Ganzen

häufig ein ähnliches Verhältnis ein, wie etwa der Bilderschmuck des modernen Wohnzimmers zu der ihn umgebenden Wand. Die künstlerische Verbindung zwischen beiden bilden in Pompeji Borten von Arabesken usw.; im späteren Stile architektonische Darstellungen, perspektivische Konstruktionen u. dgl. Es ist also ersichtlich, daß die Gegenstände dieser Wandmalereien ganz andere waren als jene der grossen christlichen Meister des Fresko im frühen Mittelalter von Giotto, Masaccio, Mantegna, Pietro d'Orvieto, Raffael, Michel Angelo u. a. bis auf die Freskanten des Barok und Rokoko, sowie die modernen Nazarener, deren Werke des rein dekorativen Charakters völlig entbehren und ausschließlich szenische Darstellungen, Historienbilder mit religiösem oder profanem Inhalte sind, die sich über die ganze zu bemalende Fläche erstrecken. Die religiösen Vorwürfe dieser Bilder erlaubten die Anbringung dekorativer Elemente geraume Zeit überhaupt nicht. Erst in der Zeit des Rokoko sehen wir diese zugleich mit architektonisch-konstruktiven Darstellungen wieder in das Freskobild übertreten.

Bei derartiger Umwandlung des antiken Freskos im Mittelalter wurden naturgemäß einfarbige und sorgfältig geglättete Tektorien überflüssig, da ihre Bedeutung als dekoratives Element und Umrahmung der Vollbilder wegfiel. Außerdem forderte die veränderte Art der bildlichen Darstellung eine Abänderung in der Technik der Bildherstellung und diese einen nicht wie bisher polierten, sondern rauhen Malgrund. Dazu kam offenbar das Fehlen einer lückenlosen Tradition der alten dekorativen Technik und der allmähliche Sieg der christlichen Weltanschauung, welche die längere Nachahmung der antiken Vorbilder auch dann verhindert hätte, wenn damals noch viele vorhanden gewesen wären. Es hat also hier wie so oft in der Kunst zunächst die Veränderung der sozialen und dadurch jene der künstlerischen Anschauungen eine Neuerung in der Maltechnik gebracht (vgl. 30. Kapitel, Van Eycktechnik).

Aus diesen Ursachen heraus erklärt es sich in erster Linie, daß beim Vergleich der mittelalterlichen Freskotechnik mit der pompejanischen Manier derartig viele technische Verschiedenheiten gefunden werden, daß manche Forscher beide nicht für Werke ein und derselben Technik halten zu dürfen glauben. Sie sind es auch in der Tat nicht, wenn man die aus obigem sich ergebenden großen Unterschiede zwischen einer antiken und der mittelalterlichen bezw. neuzeitlichen Freskotechnik in Betracht zieht. Diese Unterschiede sind außerdem wohl auch durch solche des Klimas bedingt: Die Trockenheit und Hitze Italiens zwang offenbar zu einer bestimmten im nördlichen Klima nicht nötigen Behandlung des Bewurfes und Malgrundes, wodurch das lange Naßbleiben des Tektoriums verbürgt war. Hierzu war keine andere Maßregel geeigneter als das Verdichten der einzelnen Mörtelschichten durch Schlagen und das Glätten der Oberfläche. Das hierdurch erzielte längere Naßbleiben des Malgrundes gestattete sodann größere Flächen auf einmal zu bemalen. Wohl deshalb sind die in modernen Fresken so häufigen Ansatzstellen in Pompeji verhältnismäßig selten.

Über die Art und Weise, wie in Pompeji die rein szenischen und landschaftlichen Darstellungen hergestellt bezw. auf die geglätteten Wände aufgetragen oder in dieselben eingesetzt wurden, bestehen zurzeit verschiedene Vermutungen. In Verfolgung seiner Ansichten über die pompejanische Gesamttechnik suchte Donner nach Beweisen für die Einheitlichkeit der Herstellungsweise beider Arten von Bemalungen und fand außer den schon erwähnten Ansetzstellen innerhalb der Gemälde auch solche an ihrem Umfange, deren Querschnitte verschieden gestaltet sind, woraus sich auf vorherige oder nachherige Anbringung der Gemälde bezw. des sie umgebenden geglätteten Stuckes schließen läßt. Antike Ausbesserungen schadhafter Stellen sind nach Donner häufig al secco hergestellt. Daß bei Figurenbildern stellenweise da, wo die Natur eines Farbstoffes wie Purpurissum, Rußschwarz usw. es gerade erforderte, das Temperaverfahren angewendet wurde, wird auch von diesem Autor bestätigt.

Es ist ferner zu erwähnen, daß die sich vielfach widersprechenden Resultate der zahlreichen ausgeführten chemischen Untersuchungen auf das Vorhandensein von organischen Bindemitteln in den pompejanischen Tekturen und damit auf die Art der Technik keine zwingenden Schlüsse zulassen, solange nicht nachgewiesen ist, daß die untersuchten Stücke original, d. h. nicht nachträglich zum Schutze gegen die Atmosphärilien mit Wachs, Firnissen usw. überzogen wurden und solange nicht bekannt ist, ob es sich in den einzelnen zitierten Fällen um Stücke mit figürlichen Darstellungen oder um einfarbige Wandverkleidungen handelt. Die qualitative und quantitative chemische Untersuchung einer Reihe von pompejanischen Tektorien mit einfarbiger Bemalung und Glättung, deren Unberührtheit mir durch die Direktion des Museums in Neapel bestätigt wurde, ergab nur sehr geringe Mengen von organischen Beimengungen, deren Identität infolge dessen nicht festgestellt werden konnte. Sie waren weit geringer als diejenigen, welche in moderen Stukkolustroarbeiten gefunden werden[1]. Diese Untersuchungen ergeben also den Schluß, daß die pompejanischen Tektorien wahrscheinlich nicht in einer mit dem modernen Stukkolustro identischen, d. h. organische Stoffe als Bindungsmittel anwendenden Technik hergestellt sind.

Die durch Caylus und Calau gegen Ende des 18. Jahrhunderts, später durch Fernbach angenommene und vor einiger Zeit auch durch E. Berger befürwortete allgemeine Anwendung des sogen. punischen Wachses bei der Herstellung der antiken Wandgemälde in Pompeji hat sich als irrig erwiesen, da von mir experimentell nachgewiesen wurde, daß das antike punische Wachs nicht eine Wachsemulsion, sondern festes gereinigtes und durch Aufnahme von Mineralbestandteilen verändertes Bienenwachs ist[2]. Ferner muß noch hervorgehoben werden, daß in Pompeji drei Stilperioden der Wandmalerei nachgewiesen sind, und daß es möglich erscheint, daß in diesen nicht

[1]) Näheres in der zitierten Abhandlung: Zur Frage der Technik der pompejanischen Wandmalerei, Südd. Malerzeitung 1908, Nr. 33—35.

[2]) Vgl. A. Eibner, Über das punische Wachs. Beilage z. Münchener Allgem. Ztg. 1905, Nr. 275, 276.

nur künstlerisch, sondern auch technisch verschieden gearbeitet wurde. Die weitere Forschung auf diesem Gebiete hat nach diesen Gesichtspunkten einzusetzen. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Annahme, die pompejanischen Wandgemälde seien in unübertrefflich solider Technik hergestellt und deshalb für die moderne Wandmalerei allein vorbildlich, weil sie sich fast 2000 Jahre erhalten haben, zu den Trugschlüssen gehört. Diese Gemälde haben sich hauptsächlich infolge des Abschlusses von der Luft durch die Verschüttung so lange intakt erhalten. Daß sie keineswegs unbeschränkt haltbar sind, beweist der Umstand, daß sie seit der Aufdeckung sogar durch das italienische Klima wesentlich leiden, so daß sie jetzt durch Überzüge geschützt werden müssen.

Über die Anwendung des Fresko im Mittelaller ist etwa folgendes bekannt: Nach dem Schriftsteller Theophilus wurde vor dem 13. Jahrh. jene frühe Abart der Freskomalerei angewendet, die eingangs als fresco secco bezeichnet wurde. Als Vertreter dieser Richtung in der letzten Hälfte des 13. und ersten des 14. Jahrh. gilt Giotto. Es wurde hierbei im Gegensatze zum buon fresco der aus Kalkmörtel bestehende Untergrund erst völlig trocknen gelassen und dann nach dem Benetzen mit Kalkbindemittel darauf gemalt. Beim buon fresco oder eigentlichen Fresko des 15. Jahrh. und im modernen Sinne wird auf den Rauhmörtelbewurf der Malgrund, bestehend aus einem nicht zu fetten Kalkmörtel aus eingesumpftem Kalk und Marmor- oder scharfkantigem reinen Quarzsand, in dünner Schicht aufgetragen und auf diesen feuchten Grund nach kurzem Anziehen die mit Wasser oder Kalkwasser angeriebenen Farben aufgetragen, Sobald der Malgrund einmal trocken geworden ist, binden die Farben nicht mehr ab[1]). Man ist daher genötigt, nur soviel Malgrund auf einmal aufzutragen, als man an einem Tage naß in naß bemalen kann. Die trocken gewordenen und nicht bemalten Stellen des Malgrundes müssen am nächsten Tage abgeschlagen und durch frischen bindenden Kalkgrund ersetzt werden. Man bemerkt daher an echten Fresken Ansatzstellen der einzelnen Tagschichten. Diese folgen häufig aber nicht immer den Konturen des Kartons; manchmal befinden sie sich in den Schattenpartien. Die Konturen werden mittels Pause und Griffel in den weichen Malgrund eingedrückt oder mit Kohlenpulver hergestellt[2]). Das Abbinden der Farben findet bei zu trockenem Malgrunde deshalb nicht mehr statt, weil infolge der Verdunstung des Wassers in den Schichten des Malgrundes die Diffusion des gelösten Kalkhydrates aus dem Grunde in die Farbenschichte nicht mehr stattfinden kann. Das nachherige Aufbringen

[1]) Die Stelle in den Anmerkungen des Le Beque (1431) zu den Handschriften des Alcherius: „Teile von Mauern, die zu bemalen sind, müssen eher feucht als anders sein, da sich dann die Farben damit verbinden und besser haften; alle Farben für Wände sollen mit Kalk gemischt werden", deutet unverkennbar auf buon fresco und nicht, wie Eastlake annahm, auf fresco secco hin. Eastlake hielt die pompejanischen Wandmalereien für eine Art von fresco secco.

[2]) Vgl. Frz. Gerh. Cremer, Vollständige Anleitung zur Freskomalerei. Düsseldorf 1891.

von Kalkwasser auf die trockene Bildfläche scheint den sich langsam vollziehenden Vorgang des Abbindens nicht zu ersetzen.

Der Vorgang des Abbindens von Freskogemälden findet der Hauptsache nach in der Weise statt, daß das an die Bildoberfläche und zwischen die Pigmente getretene gelöste Kalkhydrat aus der Luft Kohlensäure anzieht und unter Verlust von Wasser in den in Wasser unlöslichen kohlensauren Kalk übergeht, welcher dann, indem er zwischen die Farbpartikelchen einwächst und am Malgrunde anhaftet bezw. aus diesem heraus sich bildet, das Bindemittel der Farben darstellt. Die Verkieselung des Kalkes durch den Quarzsand ist ein untergeordnetes Moment bei der Erhärtung des Malgrundes moderner Fresken. Bei den pompejanischen kommt sie überhaupt nicht in Betracht, wenn hier nur Marmorsand angewendet ist. Das helle Auftrocknen von Freskomalereien ist in erster Linie eine Folge des Mangels eines das Oberflächenlicht wegnehmenden Bindemittels und außerdem noch durch die Ablagerung von Kalksinter in den oberen Bildschichten und die dadurch hervorgerufene Reflexion weißen Lichtes bedingt. Die kristallinische Beschaffenheit dieser Ablagerungen bringt auch, wenn sie nicht im Übermaß vorhanden ist, jene bei aller Klarheit und Leuchtkraft der Farben duftige Wirkung hervor, die am echten Fresko so sehr geschätzt wird[1] und in Leimfarben- und Kaseintechnik usw. nicht in gleicher Weise erreicht werden kann.

Die Schwierigkeiten in der Ausführung des „buon fresco“ führten frühzeitig dazu, andere einfachere Malweisen mit demselben auf ein und demselben Bilde zu kombinieren. So wurde schon im Mittelalter vielfach in sogen. „gemischter Manier“ gearbeitet, d. h. in Freskotechnik untermalt und mit Leim- und Kaseinfarbe vollendet, oder auch retuschiert (Cennino 1437). Außerdem wurden nicht immer ausschließlich kalkechte Farben verwendet. Die Fresken von Pinturiccio aus dem Jahre 1503 zeigen u. a. Farben wie Krapplack, der in reiner Freskotechnik nicht anwendbar ist, da er im nassen Kalke nicht steht. Diese Umstände sind neben anderen lokalen Verhältnissen Ursache des frühen Verfalles schon mancher mittelalterlicher Fresken gewesen, (Lionardos Abendmahl). Diesbezüglich erwähnt Vasari (1550) folgendes:

> „Man hüte sich, zum Retuschieren Farben zu verwenden, die Leim, Eigelb, Gummi oder Tragant enthalten, wie manche Maler es tun, denn abgesehen davon, daß dann die Malerei nicht die Klarheit des Fresko hat, werden die so retuschierten Farben matt und in kurzer Zeit sogar schwarz.“

Der kohlensaure Kalk der Freskooberfläche hat nämlich die Eigenschaft, den Wasserdampf der Luft zu kondensieren. Durch die hierdurch vermehrte Feuchtigkeit der Bildoberfläche und vorhandene Pilzkeime wird die Zersetzung des Kaseinbindemittels eingeleitet, die im Laufe der Zeit zur Schimmelbildung und nach dem Absterben der

[1]) Die neuere in Schweden einheimische Manier, Freskogemälden durch Anblasen mit Kohlensäure rasch den Sinter zu geben, dürfte weder nach künstlerischen Rücksichten noch bezüglich der Haltbarkeit derartiger Fresken zu empfehlen sein.

Pilze im Verein mit dem an den so rauher gewordenen Stellen aufgenommenen Staub und Ruß zur Schwärzung der betr. Stellen führt.

Die Praxis, Fresken in sogen. gemischter Manier auszuführen, wurde im Laufe der Zeit fortgesetzt. Es ist daher ohne eingehende physikalisch-chemische und botanisch-mikroskopische Untersuchung nicht leicht, ein Wandgemälde etwa aus dem 18. Jahrhundert sicher als Fresko zu deuten. Die Gewohnheit, Fresken in anderer Technik (Kasein-, Wachs- oder Pastellfarben) zu retuschieren, ist aus der Unmöglichkeit hervorgegangen, sie in Freskomanier zu restaurieren, ohne alle beschädigten Stellen herauszuschlagen. Kaseinretuschen halten sich naturgemäß nur bei Ausschluß von Feuchtigkeit gut und haben einen anderen, weniger schönen optischen Effekt als die originalen Stellen. Ähnliches gilt für die Wachsfarbe. Die in neuerer Zeit viel angewendete Retusche in Pastellfarben ist bei größeren Defekten nicht anwendbar und dient mehr zum Zusammenstimmen der Töne wie zur Ausbesserung kleinerer Defekte. Sie ist im Auftrage, im optischen Effekte und in der Haltbarkeit ebenfalls verschieden vom Freskoverfahren.

Zur Entfernung schadhafter und beschmutzter Stellen in Freskogemälden wird, wenn die gewöhnlichen Mittel wie Abreiben mit Brot nicht zum Ziele führen, seit alter Zeit Salzsäure verwendet[1]). Diese zersetzt bekanntlich den kohlensauren Kalk unter Entbindung von Kohlensäure (Brausen) und Bildung von Chlorkalzium. Die nächste Folge hiervon ist bei reichlicher Anwendung der Säure nicht nur die Lösung der Bindung der Farbstoffe mit dem Bindemittel Kalksinter, der zerstört wird, sondern auch die Zersetzung des Malgrundes. Außerdem hinterbleibt an den betr. Stellen, falls das übliche Abwaschen mit Wasser nicht in sorgfältiger Weise geschah, oder besondere chemische Maßnahmen zu seiner Entfernuag nicht getroffen wurden, das gebildete Chlorkalzium zum Teile im Malgrunde zurück und gibt dort als stark h y g r o s k o p i s c h e (wasseranziehende) Substanz Anlaß zum beständigen Feuchtbleiben der betr. Stellen. Werden diese dann mit Kaseinfarben retuschiert, so können sie in kurzer Zeit schimmeln und später schwarz werden. Es ist daher geboten, derartige schadhafte Stellen nur trocken zu behandeln, d. h. durch Abschaben zu entfernen, falls man mit Kaseinfarben retuschieren will und diese überhaupt nur da zu verwenden, wo die örtlichen Verhältnisse die Trockenheit der betr. Bilder gewährleisten.

Über die zweckmäßigste Art, künftig Retuschen und Restaurierungen an Fresken vorzunehmen, sind Versuche anzustellen. Leitende Gesichtspunkte hierbei sind, organische, der Fäulnis unterworfene Bindemittel gar nicht oder nur bei Trockenheit der Objekte anzuwenden und besser noch, die Möglichkeit der Restaurierung in einer Mineralfarbentechnik ins Auge zu fassen, die es gestattet, auf Freskogrund zu arbeiten.

Die Dauerhaftigkeit echter Fresken ist, wie aus obigem hervor-

[1]) M a r t i n K n o l l e r und seine Zeitgenossen kannten die Anwendung dieses Putzmittels.

geht, abhängig: 1. von der Beschaffenheit des Mauerwerkes; 2. von der Herstellung des Malgrundes und der Malweise; 3. von den atmosphärischen Einflüssen und örtlichen Verhältnissen. In ersterer Hinsicht kommt in Betracht, daß die Mauer gut ausgetrocknet ist und daher keine Ausscheidungen von Salzen mehr zeigt, bezw. bei vorhandener Grundfeuchtigkeit entsprechend isoliert wurde.

Von größter Wichtigkeit ist die sorgfältige Herstellung des Malgrundes (Intonaco) und dessen gute Verbindung mit dem Untergrunde. Die meisten der in Pompeji gefundenen Wandmalereien zeigen eine außerordentlich solide Ausführung des Bewurfes und Malgrundes. In je drei in bezug auf Dicke abnehmenden und die Feinheit des Kornes der Materialien zunehmenden Aufträgen wurden diese beiden Hauptschichten aufgetragen. Der Bewurf enthält ein Gemisch von gelöschtem Kalk und gröberem oder feinerem schwarzen Lavasand (Lapilli). Der Malgrund besteht zumeist nur aus einem Gemenge von Kalk und Marmorsand. In einer Reihe von Originalstücken aus Pompeji fehlte im Malgrunde selbst der Sand (Lavasand, Quarzsand) gänzlich.

Es kommen indes auch in Pompeji in dieser Hinsicht minderwertige Arbeiten vor, wo die Schichtenzahl verringert und andere Materialien, wie Tonscherbenpulver verwendet sind. Aus dem frühen Mittelalter (Malbuch vom Berge Athos, Cennino usw.) ist eine Reihe von Vorschriften über die Herstellung der Malgründe für Fresken erhalten. Es wird überall die Verwendung eines fetten, d. h. von Magnesia freien, lange abgelagerten (eingesumpften), also von löslichen Salzen befreiten und teilweise in Karbonat übergegangenen Kalkes und reinen Marmor- oder Quarzsandes empfohlen. Das Mischungsverhältnis ist jetzt meist ein Raumteil Kalkbrei und zwei Raumteile Sand, der den Marmorsand der pompejanischen Gründe vertritt. Vitruv schrieb die Anwendung von 3 Raumteilen Marmorsand auf 1 Teil gelöschten Kalk vor. Der Kalkbrei muß gesiebt sein. Diese Verhältnisse ergeben einen nicht zu mageren und nicht zu fetten Mörtel. Letzterer bekommt beim Trocknen Risse. Die einzelnen Schichten des Rauhmörtels und des Intonaco werden naß in naß aufgetragen und sobald die letzte etwas angezogen hat, sofort darauf gemalt. Im Laufe der Zeit wurde die Schichtenzahl im Untergrund und Malgrund bis auf je eine vermindert. Schon im frühen Mittelalter kamen zur Befestigung der ersteren Zusätze von geschnittenem Stroh[1]) oder Werg, später von Kuhhaaren vor. Letzterer findet sich hauptsächlich bei jenen Freskogründen des Rokoko (Asam usw.), die auf falschen Gewölben (Lattengrund) ruhen. Auch das angegebene Verhältnis von Sand zu Kalk wurde selbst im Malgrunde sehr zum Nachteile der Haltbarkeit nicht immer eingehalten. Es fanden sich in Freskogründen des 18. Jahrhunderts bis zu 70 Gewichtsprozente Sand. An Stelle des scharfkantigen, reinen, teuren Quarzsandes Glimmersand (Schweißsand) zu verwenden, ist nicht zu

[1]) Über die Zubereitung von „Strohkalk" berichtet u. a. die Hermeneia vom Berge Athos (16. Jahrh.). Vgl. auch Fr. Gerh. Cremer, Beiträge zur Technik der Monumentalverfahren, Düsseldorf 1895.

empfehlen, da die glatten Glimmerblättchen die Haftfestigkeit des Bewurfes vermindern und die Feuchtigkeit zurückhalten, wodurch die Zersetzung des Malgrundes in der Nähe der Glimmerpartikeln am stärksten ist. (Friedlein). Zusatz von Gips zum Malgrunde von Fresken ist unzulässig, da dieser das Abbinden des gelöschten Kalkes hindert, indem er sich mit ihm chemisch verbindet und so die Durchlässigkeit der Schicht beeinträchtigt und ferner einen zu weichen und teilweise wasserlöslichen Malgrund liefert. Zementmörtel ist dort ebenfalls auszuschließen, da er die Farben nicht bindet.

Die Haftfestigkeit und die Dauerhaftigkeit der Farbschichte eines Freskogemäldes ist in ganz besonderem Maße abhängig von der sachgemäßen Herstellung nicht nur des Malgrundes, sondern auch der Bewurfschichten. Leitender Gesichtspunkt ist hierbei die Erzielung der Bindung dieser Schichten untereinander durch die Diffusion des Kalkwassers aus den unteren in die obersten. Hierdurch wird auch die Verwachsung der Farben mit dem Malgrunde bewirkt. Es ist daher nötig, stets naß in naß zu malen.

Daß in der Freskomalerei die Anwendung organischer Farbstoffe ausgeschlossen ist, bedarf kaum der Erwähnung.

Bezüglich des Einflusses örtlicher Verhältnisse auf die Haltbarkeit von Fresken ist zu erwähnen, daß Fresken in Ländern der gemäßigten Zone nur an trockenen und hohen Innenräumen wie Kirchen usw. sehr dauerhaft sind, nicht aber in feuchten und niedrigen Räumen und im Freien. Neben der scheuernden Wirkung des Staubes und Sandes kommt im letzten Falle die Lösung des kohlensauren Kalkes der Bildoberfläche durch das kohlensäurehaltige Regenwasser in Betracht, wodurch allmähliche Lockerung des Gefüges eintritt. Abwechselndes Naß- und Warmwerden, Gefrieren und Auftauen der Wände führt dann noch tiefergreifende Veränderungen des Malgrundes herbei, wobei es bis zum Abfallen desselben kommen kann. Man wird daher Freskogemälde im Freien keinenfalls auf der Wetterseite anbringen. Von besonderer Schädlichkeit ist sodann die Einwirkung der schwefligen Säure der Kohlenfeuerungen der Städte, da diese den kohlensauren Kalk allmählich in Gips verwandelt, welcher dann, da er in Wasser nicht unlölich ist, vom Regen allmählich abgewaschen wird.

Die Freskomalerei wird in neuerer Zeit hauptsächlich wegen der Schwierigkeit der Technik und Restaurierung weniger angewendet als früher. Dies ist zu bedauern, da es zurzeit außer der Mineral- und Kaseinmalerei keine anderen Kunstobjekte von beträchtlichem Flächeninhalte und so spezifische optische Wirkung schaffende Technik gibt. Die von Fernbach eingeführte Wachsmalerei auf Wänden besitzt andere optische Wirkung als Fresken. Die relative Vergänglichkeit von Fresken im Freien ist kein Hindernis für ihre Anbringung in trockenen Innenräumen. Weder die Beschränktheit der Palette infolge der Anwendung nur kalkechter Farben, noch die Umständlichkeit der Technik hinderte die großen Meister des Fresko von Giotto bis Tintoretto, Knoller, die Gebrüder Asam, Günther usw. sowohl in Kirchen und Profanbauten als auch an

Fassaden Kunstwerke von keinegs dürftiger Wirkung zu schaffen. Der monumentale Stil des Fresko als Historienbild ist nicht lediglich in technischen Ursachen begründet, sondern liegt teilweise in der Größe der Objekte, der Art der Sujets und des Ortes der Anbringung. Als Fassadenschmuck zeigt das Fresko heitere Farben, Formen und Sujets, besonders im Zeitalter des Rokoko. Man kann also hier nicht gerade von einer durch das Material und die Malweise bedingten Beschränktkeit in den Mitteln der Darstellung sprechen, sondern wohl nur von bestimmten Schwierigkeiten in der technischen Ausführung, die von Meistern meisterhaft überwunden werden. Richtig erscheint, daß künftige Verbesserungen und Vereinfachungen in der Technik des fresco secco manche Vorteile für die Komposition bringen können. Bezüglich der Haltbarkeit im Freien wird das Fresko jetzt von der Mineralmalerei, wie bekannt, übertroffen. Es erscheint indessen keineswegs ausgeschlossen, daß die heutige Freskotechnik verbesserungsfähig ist. Die hierzu dienlichen Gesichtspunkte dürften sich durch intensives Studium der Frage der pompeijanischen Technik mit Wahrscheinlichkeit ergeben. Es kann also diese zurzeit hauptsächlich archäologische Frage eminente praktische Bedeutung gewinnen.

Wasserglas.

Mineralischer Leim.

Das Wasserglas, dessen technische Darstellung und Verwendung erst in die 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts fällt, war schon im Mittelalter bekannt. Der Alchymist Basilius Valentinus (14. Jhdt.) soll ein kaltflüssiges Glas durch Zusammenschmelzen von Weinstein mit Quarzpulver erhalten haben. Sicher ist, daß van Helmont (gest. 1644) wußte, daß die chemische Verbindung, welche durch Schmelzen von Quarzsand mit Alkalien erhalten wird, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Glauber gab diesem Präparat den Namen Oleum silicum, Kieselfeuchtigkeit. Seine Eigenschaften fanden in der Folgezeit keine Beachtung und es wurde daher vergessen. Erst im Jahre 1818 entdeckte es Professor N. v. Fuchs in Landshut wieder und gab ihm, da es ein in Wasser lösliches Glas ist, den Namen „Wasserglas". Im Jahre 1826 wurde Wasserglas zum erstenmale in Augsburg von Joh. Gottfr. Dingler fabrikmäßig hergestellt. 1850 legte N. v. Fuchs gemeinschaftlich mit Pettenkofer eine Wasserglasfabrik an. Es gibt hauptsächlich zwei Verfahren zur Darstellung von Wasserglas: 1. Man schmilzt Mischungen von Glaubersalz, Natronsalpeter oder Kochsalz bezw. Kalisalpeter, Pottasche oder Weinstein mit Quarz, Quarzsand oder Infusorienerde in geeignetem Verhältnis zusammen und laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus; 2. man löst gepulverte Kieselsäure unter Druck in Natron- oder Kalilauge. Wasserglas ist seiner chemischen Zusammensetzung nach kieselsaures Alkali. Je nachdem Kali- oder Natronsalze verwendet wurden, erhält man Kali- oder Natronwasserglas. Ein Gemisch beider heißt Doppelwasserglas. Das Wasserglas hat die Eigenschaft, zu binden und zu

kleben, man nennt es daher mineralischen Leim. Es bildet mit gelöschtem Kalk, Magnesia und Zinkoxyd die betr. kieselsauren Verbindungen, welche in Wasser unlösliche erhärtende Verbindungen sind. Hierauf beruht seine Anwendung in der Stereochromie, d. h. einer Art der Monumentalmalerei, welche von Fuchs u. Schlottauer im Jahre 1842 erfunden, von Kaulbach eingeführt, im Verein mit Echter und Muhr ausgebildet und von A. W. Keim verbessert unter dem Namen Mineralmalerei wieder eingeführt wurde.

Die Mineralmalerei.

Nach diesem Verfahren dient das Wasserglas zur Verkieselung nicht nur des Untergrundes und der Farbschichte, sondern auch zur Verkittung der einzelnen Farbstoffe unter sich und mit dem Malgrunde. Dies geschieht dadurch, daß die einzelnen Pigmente Zusätze von Magnesia, Zinkoxyd usw. erhalten, mit welchen sich das Wasserglas zu unlöslichen festhaftenden Verbindungen umsetzt. Bei der Ausführung der Mineralmalerei unterscheidet man 3 Phasen:

1. Herstellung des Malgrundes. 2. Bereitung der Farben und Ausführung des Bildes. 3. Fixierung.

Als Untergrund dient Zement-Kalkmörtel aus 4 Raumteilen Flußsand, 1 Raumteil Portlandzement und 1/4 Teil Kalkbrei. Es werden 3 Anwürfe gemacht; diese sollen im ganzen 1—2 cm dick sein. Der darauf gesetzte Malgrund besteht aus Quarzsand, Marmorsand, Infusorienerde und Kalk; er soll ca. 3 mm dick sein und wird wie beim fresco secco vollkommen austrocknen gelassen, ehe mit dem Malen begonnen wird. Die oberste Schichte von kohlensaurem Kalk nimmt man mittels Fluorwasserstoffsäure weg, wobei sich Kieselfluorkalzium bildet, welches sich später mit dem Fixierungswasserglas zu Kieselfluorkalium und kieselsaurem Kalk umsetzt, Verbindungen, welche unlöslich sind und die Festigung des Malgrundes bewirken. Beim Malen werden die mit den erwähnten Zusätzen und event., um besseres Haften beim Malen zu erzielen, noch mit Glyzerin, Dextrin versetzten Farben auf den mit dem Zerstäuber naß gehaltenen Malgrund naß in naß aufgetragen. Nach Fertigstellung läßt man das Bild vollkommen austrocknen, ehe es fixiert wird. Hierzu dient das sogen. Fixierungswasserglas, im wesentlichen mit Ammoniak versetztes Kaliwasserglas. Es wird mittels der Fixierpumpe in Form eines Staubregens aufgebracht und das Verfahren nach jedesmaligem Trocknen solange wiederholt, bis das Fixierungsmittel gerade noch aufgesaugt wird. Durch das Eindringen desselben in den Malgrund wird die schon erwähnte Verkieselung der Farbstoffe und Verkittung mit ihrem Untergrunde erzielt, wodurch die Wetterfestigkeit der Mineralmalerei erzielt wird. Durch die Umsetzung des Kaliwasserglases mit den Zusätzen der Pigmente und mit dem Kalke des Malgrundes wird Kali ausgeschieden, das in Pottasche übergeht. Diese kann durch mehrmaliges Besprengen des Bildes mit Regenwasser entfernt werden. Natronwasserglas kann in der Mineralmalerei nicht verwendet werden, da es eine Auswitterung

von Soda ergeben würde, welche das Bild verschleiert und schwer entfernbar wäre.

Mineralmalereien halten sich, wenn sie richtig und auf entsprechendem Untergrunde ausgeführt sind, naturgemäß noch besser als Fresken, da die Materialien der Bildfläche in kohlensäurehaltigem Wasser unlöslich sind und infolge ihrer silikatartigen Beschaffenheit auch den scheuernden Einflüssen des Staubes, Sandes und Regens lange Widerstand leisten. Daß ein in Mineralmalerei ausgeführtes Gemälde auch gegen Salzsäure hinreichend beständig ist, liegt auf der Hand. Die optische Wirkung von Mineralmalereien ist etwas anderes als die von Fresken. Die Farben sind, da weniger Oberflächenlicht vorhanden ist, satter und tiefer.

Bezüglich der relativen Haltbarkeit von Wandmalereien im Freien in der gemäßigten und heißen Zone ist zu erwähnen, daß alle diejenigen Werke, bei welchen organische Bindemittel zur Verwendung kommen, geringere Haltbarkeit zeigen müssen, als solche mit nur anorganischen Bindemitteln. Daher ist die Mineralmalerei und in bedingter Weise das Fresko jeder Art von Öl- und Temperamalerei auf Wänden im Freien absolut überlegen. Man kam daher z. B. in München im Laufe der Zeit von den noch in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts sehr beliebten Ölanstrichen der Fassaden fast völlig ab und setzte an deren Stelle feine Beton- und Zementverputze. Es ist jedoch andererseits zu bemerken, daß bei der Schwierigkeit der Technik des Fresko und besonders der Mineralmalerei die Dauer der Gemälde ganz wesentlich von der Schulung des Maurers und Künstlers abhängt. Auch gilt das über die Haltbarkeit dieser Verfahren Gesagte nur dann uneingeschränkt, wenn die vorhandenen Untergründe gesund und sinngemäß hergestellt sind. Es kann daher bei Ausführung von Reparaturen auf altem Bewurf vorkommen, daß die Dauer derartiger Malereien eine beschränkte ist. Manche Mißerfolge in dieser Hinsicht sind darauf zurückzuführen, daß aus Sparsamkeitsrücksichten auf alten schlechten Untergrund gemalt werden mußte.

Eigenschaften und Erkennung des Wasserglases. Lösungen von Wasserglas zersetzen sich in offenen Gefäßen unter dem Einflusse der Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von flockiger Kieselsäure und Bildung von Pottasche bezw. Soda. Man bewahrt es daher in geschlossenen Gefäßen auf. Konzentrierte Lösungen von Wasserglas sind dickflüssig und wirken ätzend (alkalische Reaktion). Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure findet Zerlegung des Silikates unter Ausscheidung von gelatinöser Kieselsäure statt.

16. Kapitel.

Feste organische Bindemittel.

Vegetabilische Leime.

Die pflanzlichen Ausscheidungsprodukte, welche Klebekraft besitzen, teilt man in zwei Klassen: Gummiarten und Harze. Erstere sind in kaltem Wasser löslich oder darin quellbar und aus ihren kolloidalen Lösungen durch Alkohol fällbar. Alle Harze sind dagegen in Wasser unlöslich und diejenigen, welche in Alkohol löslich sind, werden aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. Eine dritte Klasse von pflanzlichen Ausscheidungsprodukten sind die Gummiharze, Gemische von Harzen und Gummiarten, wie z. B. das Gummigutt. Die in der Malerei als Bindemittel verwendeten Gummiarten sind hauptsächlich arabisches Gummi, Kirschgummi und Tragant. Sie sind chemische Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und gehören in die Klasse der Kohlehydrate von der allgemeinen Formel $C_6H_{10}O_5$. Sie unterscheiden sich in der Zusammensetzung von den tierischen Leimen durch das Fehlen von Stickstoff; daher verbreiten sie beim Verbrennen nicht den unangenehmen Geruch der Eiweißstoffe, welche sämtlich Stickstoff enthalten, sondern den angenehmeren an verbrannten Zucker erinnernden.

Gummi arabicum. Unter diesem Namen faßt man eine Reihe von pathologischen Sekreten aus tropischen Akaziaarten zusammen, die in bezug auf Klebekraft verschieden sind. Der von Acacia arabica stammende Gummi kommt unter dem Namen Morocco-Mogador und ostindischer Gummi in den Handel und ist geringwertiger als der Gummi von Acazia Senegal, der Senegal- oder Kordofangummi. Diese Gummiarten bestehen größtenteils aus den Kalium- bezw. Kalziumsalzen der Arabinsäure. Sie kommen in erbsen- bis nußgroßen rundlichen, fast farblosen bis braunen Stücken in den Handel. Der reine Senegalgummi ist fast farblos und nur dieser sollte in der Kunstmalerei verwendet werden. Er löst sich in kaltem Wasser fast ohne Rückstand; die Lösung ist klar und gibt mit Jodlösung versetzt keine Rotfärbung (Unterschied von Dextrin), dagegen mit Kleesalzlösung einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalzium (Unterschied von Dextrin). Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von reinem arabischen Gummi gibt auf Zusatz von Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird (Bildung von Kupferoxyd). Eine Dextrinlösung auf gleiche Weise behandelt, ergibt eine dunkelblaue Lösung, die beim Kochen unter Ausscheidung von rotem oder rotgelbem Kupferoxydul zerlegt wird. Dextrin reduziert also Kupfersalze in alkalischer Lösung, arabisches Gummi nicht. Demgemäß verändert letzteres die Fehlingsche Lösung, eine Mischung von Kupfervitriol, Seignettesalz und Natronlauge nicht, während Dextrin sie reduziert. Man

kann also Zusätze von Dextrin zu arabischem Gummi durch diese Probe leicht erkennen.

Kirschgummi (Gummi cerasium). Diese von Prunus avium stammende Gummiart enthält als Hauptbestandteil das Cerasin, das Kalksalz der Metagummisäure. Zum Unterschiede vom arabischen Gummi quillt es mit Wasser nur zu einer Gallerte auf und kann dadurch, sowie durch die dunklere Farbe, größere Härte, geringere Sprödigkeit usw. vom arabischen Gummi unterschieden werden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert Kirschgummi eine Zuckerart, die Arabinose, während aus arabischem Gummi hierbei Galaktose erhalten wird.

Tragant ist das Ausscheidungsprodukt der zu den Leguminosen gehörigen Astragalusarten und besteht hauptsächlich aus Bassorin. Er bildet hellfarbige gekrümmte Bänder und quillt in kaltem Wasser zu einer schleimigen Masse auf, die sich nicht filtrieren läßt.

Die drei eben genannten Pflanzenklebstoffe wurden, wie schon Plinius und Vitruv erwähnen, frühzeitig in der Malerei verwendet. Im Mittelalter dienten sie hauptsächlich in der Miniaturmalerei als Bindemittel. U. a. sind sie in dem Illuminierbuche des Valentin Boltz vom J. 1562 als Mittel zur Herstellung von „Temperaturwassern“ d. h. Bindemittelgemischen angeführt.

Stärke (Amylum) findet sich in den Pflanzenzellen in Form runder oder länglicher Körner abgelagert. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich. In heißem Wasser quillt sie auf, indem die Stärke durch Wasseraufnahme ihr Volumen vergrößert und die Zellwandungen sprengt. Es tritt hierbei teilweise Lösung ein. Die so erhaltene schleimige Masse nennt man Stärkekleister. Aus der filtrierten Lösung wird durch Alkohol die sogen. lösliche Stärke gefällt.

Stärke dient als Klebemittel und kommt in verschiedenen Marken in den Handel. Die Reistärke ist die beste, die Kartoffelstärke die gewöhnlichste. Das Arrowroot ist eine aus Westindien kommende Stärke aus der Wurzel von Maranta arundinacea. Die Herstellung von Stärkekleister ist nicht ganz einfach. Man verfährt am besten in folgender Weise: Man quirlt Stärkemehl mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei an und gießt ihn langsam und unter Umrühren in eine größere Menge kochenden Wassers. Stärke ist von den vorausgegangenen Klebemitteln leicht zu unterscheiden durch ihre Reaktion gegen Jodlösung (wässerige Lösung von Jod in Jodkalium).

Versetzt man dünnen frischen und erkalteten Stärkekleister mit einem Tropfen der Jodlösung, so entsteht sofort ein tiefblauer Niederschlag von Jodstärke (Jodamylumreaktion). Die Farbe verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Erkalten wieder. Hierdurch werden die geringsten Mengen von Stärke erkannt. Der Buchbinderkleister wird von Roggenmehl hergestellt, welches neben Stärke noch Kleber enthält. Dieser ist eine Eiweißsubstanz. Derartiger Kleister zeigt also auch die Reaktionen dieser Verbindungen und wird hieran erkannt. (S. tierische Leime).

Künstliche vegetabilische Leime.

Dextrin (Stärkegummi, Leiokom) ist ein Ersatzmittel für arabisches Gummi geworden und wird aus Stärke hergestellt und zwar meist durch Rösten derselben, seltener durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, oder Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure und Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 110°. Die Dextrine sind je nach der Darstellung Gemische von löslicher Stärke mit Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin und Dextrose (Traubenzucker). Sie sind in Wasser leicht löslich; die Lösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, daher der Name Dextrin. Sie werden hieran und an der Färbung erkannt, welche sie mit Jodlösung geben. Diese ist zum Unterschiede von Stärke meist rotviolett bezw. rot. Die Achroodextrine geben mit Jod keine Färbung. Die oft zu findende Angabe, daß Dextrine Fehlingsche Lösung beim Kochen nicht reduzieren, ist unzutreffend. Das unter dem Namen Gommeline im Handel vorkommende Klebemittel ist ebenfalls ein Dextrin.

Die erwähnten Pflanzenleime kommen als Bindemittel für Aquarellmalerei in Verwendung neben Zusätzen wie Kandiszucker, Honig und Glyzerin. Letztere haben den Zweck, die Farben geschmeidig bezw. feucht zu erhalten und dienen hauptsächlich bei der Herstellung der Tubenaquarellfarben und feuchten Napffarben.

Wie schon kurz erwähnt wurde, haben die kolloidalen Lösungen der pflanzlichen und tierischen Leime auch die Aufgabe, in den Aquarell- bezw. Leimfarben die Pigmente mit dem Bindemittel in möglichst dauernder Suspension zu erhalten, was zum Teile durch die Steifigkeit dieser Lösungen, teilweise durch Anziehung der Pigmente durch diese Kolloide und auch durch Erhöhung des spez. Gewichtes der wässerigen Lösungen durch dieselben erzielt wird.

Die Aquarellmalerei[1]), Aquarellfarben.

Die Aquarellmalerei ist in ihren Anfängen uralten Ursprunges und knüpft sich an die Erfindung des Papyros und der Hieroglyphenschrift in Ägypten, sowie die älteste Papier- und Tuschefabrikation der Chinesen. In der byzantinischen Zeit und weit in das Mittelalter hinein war für die in Aquarell ausgeführten Miniaturmalereien der Missalien, Horenbücher, Chroniken usw. das Pergament der gebräuchlichste Malgrund. Der Name dieser Malart stammt von dem Worte „Minium" = Zinnober oder Mennige, eine Farbe, welche hauptsächlich zur Bemalung der Initialen der Meßbücher usw. verwendet wurde. In ihrer ursprünglichen Anwendung zum Buchschmuck hatte die Aquarellmalerei dekorativen Charakter, wandte sich aber bald auch dem kleinen Figurenbilde zu. Nachdem die Miniaturmalerei als Tafelmalerei seit der Erfindung der van Eyck immer mehr in den Hintergrund gedrängt worden war und sich im späteren Mittel-

[1]) Vgl. Aug. Kiesling, Wesen und Technik der Malerei, Leipzig 1908, S. 106 ff.

alter teils in einfacherer Form als Tuschmanier zum Tönen von Zeichnungen fortführte, teils in der Gouache aufgegangen war und im 18. Jahrh. im Pastelle einen Konkurrenten erhalten hatte, nahm die Aquarellmalerei gegen Ende des 18. und im 19. Jahrh. besonders in England wieder selbständige Form an und erfuhr dort großen Aufschwung und Beliebtheit. Inzwischen hatte sich auch längst ihre Umwandlung aus der dekorativen Kunst der Miniaturen zu völliger Freiheit vollzogen. Die Aquarellmalerei wählt heuzutage zu ihren Sujets hauptsächlich Landschaften und Architekturen, aber auch figürliche Motive aller Art. Außerdem ist sie zum unentbehrlichen Darstellungsmittel des Architekten geworden. Seit der ersten Hälfte des 19. Jahrh. fand sie auch in Frankreich und Deutschland weitere Fortbildung und Anerkennung und hat sich inzwischen neben den übrigen Maltechniken eine selbständige Stellung erworben.

Schon die Arbeiten der Miniaturisten im Mittelalter sind außerordentlich geschätzt. Bekannt ist die brillante Aquarelltechnik Albrecht Dürers. In England knüpft sich im 17. Jahrh. der Aufschwung der Aquarellmalerei an die Namen Warwick-Smith, Turner und Girtin. Die Bedeutung der heutigen englischen Aquarellmalerei knüpft sich an die Gründung der „Society of painters in water-colours“ im Jahre 1805, unter deren Gründern George Barret, J. Glover, R. Hills, J. und L. Barley, W. S. Girtin u. a. sich befanden. Die von England ausgegangene Anregung bewirkte auch in Deutschland und Österreich vom ersten Drittel des 19. Jahrh. an einen bedeutenden Aufschwung der Aquarellmalerei, der sich speziell in Bayern zuerst an Namen wie Moritz von Schwind, Eduard Hildebrand, Friedrich Eibner knüpft; diesen folgte bis heute eine Reihe bedeutendster deutscher Aquarellisten wie Karl Werner, Adolf von Menzel, Hans von Bartels, Paul Meyerheim, Edg. Meyer, Hans Hermann, L. Dill, Fr. Perlberg, A. Compton, Zeno Diemer usw.

Die Aquarellmalerei ist zunächst dadurch charakterisiert, daß die dabei verwendeten Bindemittel in Wasser löslich sind. Die neuerdings der bei Herstellung der Aquarellfarben verwendeten Zusätze in Wasser unlöslicher Stoffe sind quantitativ so unbeträchtlich, daß sie den Charakter dieser Malart nicht wesentlich beeinflussen. Die Aquarelltechnik hat im Laufe der Zeit mehrfache Wandlungen durchgemacht. Als Miniaturmalerei ist sie eine Mischtechnik unter fast gleichwertiger Anwendung von Lasur- und Deckfarben. Schon im 17. Jahrh. wird indessen die Manier Deckfarben zu verwenden, aufgegeben; daher auch ohne Anwendung von Weiß gemalt und dieses durch Aussparen oder Abheben des weißen Malgrundes dargestellt wird. Hierfür soll nach Kiesling die im Mittelalter häufige Verwendung des Elfenbeins als Malgrund ursächlich gewesen sein, welches wegen seiner reizvollen Textur und seines durchscheinenden Charakters die Lasurmanier und das Aussparen begünstigte. Diese Technik führten vom 18. Jahrh. an besonders die Engländer weiter und sie erhielt sich auch in Deutschland bis in die 70er Jahre des 19. Jahrh. größtenteils fort. Von da ab begann man wieder in gemischter Manier zu

arbeiten, die in ihrer weiteren Ausbildung bis zur Neuzeit sich derjenigen der Gouache näherte bezw. diese aufnahm.

Die Aquarellmalerei älteren Stiles als Lasurtechnik zeichnet sich durch relativ sehr dünnen Farbenauftrag aus. Es wird mit der Wirkung des weißen Malgrundes gerechnet, die auch durch die einzelnen Schichten der Farben hindurch zu wirken hat. Diese besonderen Verhältnisse machen bei der Fabrikation der Aquarellfarben spezielle Präparation der Farbstoffe und eine eigenartige Zusammensetzung des Bindemittelgemisches notwendig. Zunächst müssen die Pigmente hier weit feiner abgerieben werden als für irgend eine andere Maltechnik, da sie möglichst durchsichtig zu wirken haben. Nach den maltechnischen Mitteilungen der Firma Schmincke und Co. in Düsseldorf Lieferung 7 beträgt ihre Korngröße durchschnittlich 0,00025 mm (25 μ). Es soll hierdurch u. a. auch das „Ausflocken" der Farbpartikelchen aus der Lösung des Bindemittels verhindert werden; da aber diese Gefahr gerade infolge der relativ geringen Menge des hier verwendeten Bindemittels und der bei der Anwendung der Farben eintretenden weitgehenden Verdünnung derselben mit Wasser sehr groß ist, so muß die Beschaffenheit des Bindemittels dieser entgegenwirken. Es ist hieraus ersichtlich, daß es keineswegs leicht ist, gute Aquarellfarben herzustellen. Man sucht bei denselben eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Bindemittel herzustellen, die der in der Einleitung erwähnten zwischen einem anorganischen und einem organischen Kolloid in Mischung vorhandenen nahekommt. Man sucht also in der nassen Aquarellfarbe einen Zustand des Pigmentes hervorzurufen, der zwischen Suspension und kolloidalem Zustande etwa die Mitte hält. Je besser dies gelingt, desto glatter, „ganzer" ist der Auftrag der betr. Aquarellfarbe.

Aus obigem ist auch ersichtlich, daß als Bindemittel bei Aquarellfarben am besten kolloidale Stoffe verwendet werden, da sie das Ausflocken der Farbstoffe verhindern. Im Gegensatze zur Leimmalerei wählt man hier die kostbareren und nicht gelatinierenden vegetabilischen Klebestoffe: arabisches Gummi, Dextrin, wohl auch Tragant.

Die durch die angegebenen Maßnahmen bewirkte Suspension der Farbstoffpartikelchen kann jedoch durch das Vorhandensein von organischen Salzen beträchtlich gestört werden. Daher ist es durchaus nötig, daß kein Aquarellfarbstoff von der Fabrikation herrührende in Wasser lösliche Beimengungen solcher Salze enthält. Ferner ist, wie Ostwald treffend bemerkt, hier ein Papier, das von der Leimung herrührenden Alaun enthält, nicht verwendbar, da dieser das Ausflocken der Farbe verursachen kann und endlich verwendet man zur Herstellung von Aquarellfarben aus gleichem Grunde am besten destilliertes Wasser. Aquarellfarben wurden früher nur in Stückform oder als Scheiben hergestellt; man nennt diese Art heutzutage „Tuschfarben". Um ihnen die nötige Geschmeidigkeit zu verleihen, dienen Zusätze von Kandiszucker, Glyzerin und Honig in geringen Mengen. Der Wunsch, die Aquarellfarben ähnlich den Ölfarben in Teigform anzuwenden, führte zur Herstellung der feinsten „Napffarben" und

der Tubenaquarellfarben, welche, um das Austrocknen zu verhindern, größere Zusätze ven Honig oder Glyzerin enthalten als die Tuschfarben.

Um den Aquarellfarben Glanz zu verleihen und den eingetrockneten Farbenauftrag unabwischbar zu machen, setzt man dem Bindemittelgemische noch geringe Mengen von Mischungen aus Kopaivabalsam, Wachs und Mastix mit Gummi arabic. zu. Die sogen. Honigfarben stehen in der Mitte zwischen den Aquarell-, Gouache- und Ölfarben und werden zum Malen von Lithographien usw. verwendet. Hauptbindemittel ist hier der auf Sirupdicke bei 50° eingedickte Honig. Als Zusätze dienen Gummilösung und das obenerwähnte Harzgemisch. Die Verdünnung bis zur erforderlichen Konsistenz erfolgt mit einem Gemische von geläutertem Honig und Tragantschleim. Diese Farben gehören streng genommen nicht zu den Aquarell- oder Wasserfarben, sondern nähern sich den Emulsions- oder Temperafarben (s. diese im 17. Kapitel).

Trotz der sorgfältigen Verbindung von Farbstoff mit dem Bindemittel, wie sie bei der Fabrikation der Aquarellfarben angestrebt wird, würde ungleichmäßiger Auftrag der Farbe Flecken- und Ränderbildung, sowie griesiges Ausflocken besonders bei starker Verdünnung mit Wasser und ferner das Perlen auf fettigem Malgrunde auftreten, wenn nicht den Aquarellfarben noch Zusätze gegeben würden, welche auch diese Erscheinungen verhindern. Es ist seit alten Zeiten bekannt, daß man mit präparierter Ochsengalle als Zusatz zur Aquarellfarbe glatten Auftrag erzielt. Friedrich Eibner bereitete eine derartige Flüssigkeit durch Aufkochen frischer Ochsengalle mit Alaunlösung, Filtrieren und mehrmonatliches Absitzenlassen in verschlossenen Flaschen und erhielt so eine wasserklare Flüssigkeit, die er u. a. auch zum Bemalen von Photographien verwendete. Diese Präparate haben zunächst die Eigenschaft, die Oberflächenspannung des Wassers zu verringern, d. h. zu verhindern, daß es zu Tropfen zusammenläuft. Die Tropfenbildung findet um so stärker statt, je fetter die Unterlage ist, auf die man Wasser bringt. Da die Gallenpräparate nun andererseits infolge ihres Gehaltes an Seifen die Eigenschaft haben, Fette zu verteilen (zu emulgieren — näheres hierüber unter Tempera), so wirken sie in zweiter Linie günstig, da fast jedes Aquarellpapier Spuren von Fett enthält.

Nach Horadam kommen die erwähnten Wirkungen der in der Galle enthaltenen Taurocholsäure und deren Seifen zu, sowie dem Taurin, während die ebenfalls vorhandene Glykocholsäure unwirksam ist. Gg. Wagner verwendet zu gleichem Zwecke Gemische von Dichlorhydrin, ölsaurem Natron und einem Präparat aus Schweinegalle. Neuerdings benutzt die Firma Schmincke & Co., um das Gerinnen der Farben auf dem Papier bei mäßigem Gehalt an Gummi zu hindern, Salze der Lysalbin- und Protalbinsäure, Präparate aus Eiweiß.

Die in der lasierenden Aquarellmalerei verwendeten Farbstoffe sind im allgemeinen dieselben wie jene der Ölmalerei usw. Doch sind hier naturgemäß außer Weiß die stärksten Deckfarben aus-

geschlossen und hauptsächlich lasierende in Verwendung, worunter vorzugsweise die Lackfarben und auch eine Reihe von organischen lasierenden aber keine Farblacke darstellenden Farbstoffe wie Sepia, Gummigutt, Indigo usw. sich befinden. Daneben werden aber auch Erd- und Mineralfarben verwendet, da sie in den dünnen Schichten, die hier aufgetragen werden, durchscheinend wirken.

An die Haltbarkeit der Farbstoffe für Aquarellmalerei werden naturgemäß nicht so strenge Anforderungen gestellt, wie in der Ölmalerei, da Aquarelle zumeist in Mappen oder unter Glas aufbewahrt werden. Doch bedürfen die jetzigen Skalen der Farbstoffe für Aquarellmalerei immerhin einer Revision, da der Schutz, den das Bindemittel gewährt, hier fast wegfällt. Es wären u. a. lichtunechte Anilinfarbstoffe, wie Blaulack, der häufig an Stelle von Pariserblau verkauft wird, dann Magenta, Gummigutt, die gelben und grünen Pflanzenlacke (Stil de grain) und Karmin von dem Gebrauch in der künstlerischen Aquarellmalerei unbedingt auszuschließen, während sie zum Kolorieren, wie zur Herstellung von getuschten Zeichnungen (Schülerfarben) Verwendung finden können.

Das wesentliche bei der Aquarellmalerei alten Stiles ist, wie schon angeführt, daß hierbei Weiß nicht verwendet wird, sondern durch Aussparen und Lichter durch Auswaschen oder Abheben der befeuchteten Stellen durch Abpressen der Farbe auf ein darüber gelegtes Tuch hervorgebracht werden. Doch nähert sich, wie gesagt, die neuere Aquarelltechnik in der Weise der Gouache, daß Deckweiß verwendet wird und die Farben pastoser und deckend aufgetragen werden, wohl nicht immer zum Vorteile der Wirkung der betr. Bilder, die dadurch hart und schwer wird.

Der gegen die Aquarellmalerei häufig gemachte Einwand, daß sie eine schwierig auszuführende Technik sei, weil die Tonwerte der Farben beim Auftrocknen sich aufhellen, kann als ein ernstlicher nicht gelten, da die gleiche Unbequemlichkeit auch beim Fresko und der Tempera vorkommt und auch dort von Meistern meisterhaft überwunden wird. Der fernere, daß infolge des sehr dünnen Farbenauftrages das Ausbleichen der Aquarelle im Lichte unverhältnismäßig rasch und stark erfolge, ist berechtigter. Doch bedingt das Wesen des Aquarells, wie schon erwähnt, eine andere Art der Aufbewahrung, als die bei Ölbildern übliche ist. Es muß als Barbarei bezeichnet werden, wertvolle Aquarellbilder in hellen Räumen aufzuhängen. Übrigens haben die in den letzten 25 Jahren unternommenen ausgedehnten Versuche englischer Chemiker und Physiker wie u. a. von Dr. Russel und Abney über die Lichtechtheit von Aquarellfarben dargetan, daß diese bei entsprechender Auswahl zu ernsten Befürchtungen keinen Anlaß gibt[1]).

Bekanntlich gelten die englischen und französischen Aquarellfarben, wie jene von Winsor & Newton in London, Paillard in Paris usw. auch heute noch vielfach als die besten. Diese Anschauung muß als veraltet bezeichnet werden, da neuere deutsche Fabrikate

[1]) Vgl. A. H. Church, The Chemistry of paints and pigments.

wie die Farben von Gg. Wagner in Hannover-Wien, Schmincke & Co. in Düsseldorf usw. nach angestellten Versuchen dieselbe Leistungsfähigkeit aufweisen wie die genannten ausländischen Fabrikate.

Gouache.

Der Name stammt vom italienischen Worte guazzo = Wassertümpel; dieses vom althochdeutschen wazzar = Wasser und bedeutet also eine Wasserfarbenmalerei. Wie schon angedeutet, werden in der Gouache nur Deckfarben angewendet. Sie wird jetzt sowohl auf Papier und zwar besonders rauhem als auch auf Leinwand und häufig auf Seide ausgeführt (Fächermalerei). Da es sich gegenüber dem Aquarell hier um die Bindung relativ größerer Mengen von Farbstoffen handelt, ist bei der Gouache dem Hauptbindemittel Gummi mehr von den erwähnten harzartigen Zusätzen beigemengt als bei den Aquarellfarben. Hier tritt auch schon der Nachteil des pastosen Malens zutage, da die betr. Stellen in nicht gerade seltenen Fällen borkenartig abfallen und zwar besonders dann, wenn Malgrund und das Verhältnis von Farbstoffmenge zu der des Bindemittels nicht zweckentsprechend gewählt sind. Diese Art von Malerei wird zuerst bei Paolo Pino 1548, dann bei Vasari usw. erwähnt und scheint damals im wesentlichen eine Leimmalerei auf der Mauer bezw. auf Leinwand gewesen zu sein. Bei letzterer Manier ist das Befeuchten des Bildes während der Herstellung von rückwärts charakteristisch.

Aquarellpapier.

In der Aquarellmalerei ist die Auswahl des Malgrundes von besonderer Wichtigkeit. Bekanntlich wurde das im Altertum und frühem Mittelalter für die Miniaturmalerei verwendete Pergament gegen Ende des 12. Jahrh. durch Papier aus Flachsfaser (Leinenpapier) ersetzt. Dieses wurde in Europa seit dem Ende des 18. Jahrh. vielfach durch Baumwollpapier und in neuerer Zeit durch das Holzpapier zu ersetzen gesucht. In der Aquarellmalerei entspricht nur reines Leinenpapier (Lumpenpapier) allen Anforderungen in bezug auf die Glätte und Schönheit des Farbenauftrages, die Leuchtkraft der Farben, die Waschbarkeit und Leichtigkeit des Abhebens derselben. Außerdem ist es am haltbarsten, wird bei richtiger Herstellung nicht leicht brüchig, stockfleckig und vergilbt am Lichte nicht. Die Farben stehen auf Leinenpapier leuchtend und klar. Das Verwaschen, Abheben und Radieren erfolgt leicht. Dagegen macht das Baumwollpapier die Farben stumpf, schlecht waschbar und abhebbar. Das Malen auf solchem Papier ist sehr unangenehm. Diese Unterschiede beruhen auf der Verschiedenheit der Leinen- und Baumwollfaser bezüglich Form, Härte, Benetzbarkeit usw. Am schlechtesten haltbar ist das Holzpapier, das jetzt im großen aus Nadelhölzern hergestellt wird, da es bald brüchig wird und am Lichte sehr stark vergilbt. Die Unterschiede in der Anwendbarkeit dieser drei Faserstoffe zur

Aquarellpapierfabrikation liegen u. a. auch in der Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung,

Das Papier besteht im wesentlichen aus Zellulose, d. h. dem Stoff, der die Zellwandungen der Pflanzen bildet. Die Zellulose gehört wie die Gummiarten, Pflanzenschleime, Stärke und Zuckerarten zu einer Gruppe von organischen Substanzen, die man Kohlehydrate nennt. Sie bestehen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und enthalten die beiden letzten Elemente im gleichen Atomverhältnis wie das Wasser; daraus erklärt sich der Name Kohlehydrate[1]. Die allgemeine prozentische Zusammensetzung dieser Stoffe ist $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$. Ihre Verwendbarkeit in der Fabrikation von Aquarellpapieren ist zunächst von ihrer chemischen Reinheit abhängig. Während die Leinen- und Baumwollfaser fast chemisch reine Zellulose sind, enthält die Holzfaser außer dieser noch verholzte Zellulose, Holzstoff oder Lignin[2] (Lignozellulose). Die Sprödigkeit dieser Verbindung sowie ihre Eigenschaft zu vergilben und im Laufe der Zeit brüchig zu werden, geben dem Holzpapier die erwähnten schlechten Eigenschaften. Es kommt heutzutage viel Papier in den Handel, das mit Holzstoff verschnitten ist. Man erkennt diesen leicht an folgenden Reaktionen: Eine Lösung von schwefelsaurem Anilin bringt auf Lignin enthaltendem Papier einen intensiv orangegelben Flecken hervor. Eine Auflösung von Phlorogluzin iu Salzsäure färbt es nach kurzer Zeit tief purpurrot. Das neueste Reagens auf Lignozellulose ist nach Wheeler eine warme Lösung von salzsaurem p-Nitranilin; sie färbt sofort blutrot. Man kennt Methoden, um das Lignin aus der Holzzellulose zu entfernen.

Die Unterscheidung zwischen Baumwoll- und Leinenpapier geschieht am besten auf mikroskopischem Wege, nachdem man das zerkleinerte Papier durch Aufweichen in warmem Wasser zerfasert hat. Die Leinen- oder Flachsfaser bildet lange gerade, durchsichtige, gleichmäßig dicke zylindrische Röhren mit querlaufenden Sprunglinien bezw. knotenartigen Verdickungen. Die Enden sind spitz zulaufend. Das Lumen ist außerordentlich enge und erscheint als schwarzer Strich. Der Querschnitt ist polygonal. Die Baumwollfaser hat die Form eines gekörnelten und gestrichelten Bandes, das meist spiralförmig gewunden und gedreht ist. Diese Faser ist abgeplättet. Die Zellwand ist dick; das Lumen ist bei den schlechtesten Sorten weit. Die Baumwollfaser besitzt eine Haut (Cuticula), die sich etwas anders verhält als die Zellulose des Inneren. Befeuchtet man sie unter dem Mikroskope mit Kupferoxyd-Ammoniak, einem Reagens, welches Zellulose löst, so quillt diese stark auf, die Cuticula aber nicht und erstere schnürt sodann die gequollene Zellulose an einzelnen Stellen ein, so daß sackartige Gebilde entstehen. An dieser Erscheinung erkennt man Baumwollfasern mit Sicherheit. Der Querschnitt ist hier eirund bis bohnenförmig. Weitere allgemeine Proben auf die Güte von Aquarellpapier sind u. a. die Bestimmung des

[1] Von hydor = Wasser.
[2] Von lignum = Holz.

Aschengehaltes. Derselbe soll 1,5 % nicht übersteigen, d. h. es sollen keine mineralischen Füllstoffe (Gips, Spat, Kaolin usw.) vorhanden sein. Ferner soll das Aquarellpapier natürlich geleimt sein und keine größeren Mengen Alaun enthalten, welcher manchen Farbstoffen schadet, indem er Schwefelsäure abspalten kann. Außerdem könnte hierdurch auch das Ausflocken der Farbstoffe (Gerinnen, Griesbildung) eintreten. Die Leimung soll gleichmäßig sein, da sonst der Farbenauftrag fleckig wird. Church empfiehlt weder die bei Handpapieren häufige tierische Leimung noch die sogen. vegetabilische mit harzsaurer Tonerde, sondern die im frühen Mittelalter verwendete Stärkeleimung. Die tierisch geleimten Papiere sind bei Lagerung in feuchten Räumen dem Schimmeln viel mehr ausgesetzt als die mit Stärke geleimten. Der Zweck der Leimung ist, die Papiermasse für Wasser bis zu einem gewissen Grade undurchdringlich zu machen, so daß das Auslaufen der Farbe und Verfließen der Konturen nicht eintreten kann. Das Papier ist eine hygroskopische Substanz, d. h. es nimmt aus mit Wasserdampf gesättigter Luft Feuchtigkeit an und hält sie lange Zeit zurück. Diese kann sowohl den Farben als den Bindemitteln schaden und zur Pilzbildung, Verschimmeln einzelner Stellen Anlaß geben. Die häufig an alten Malpapieren beobachteten sogen. Stockflecken sind entweder durch Pilzwucherungen oder durch Eisenpartikeln hervorgerufen, welch letztere durch die Maschinen in den Papierstoff gelangen können. Betupft man einen solchen gelben Flecken mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Blutlaugensalzlösung, so entsteht ein blauer Flecken von Pariserblau. Mit Kleesalzlösung und nachfolgendem Zusatz von Galläpfeltinktur erhält man einen schwarzen Flecken (Tintenfleck). Durch diese Proben ist nachgewiesen, daß die gelben Stockflecken von Eisen herrühren. Man entfernt sie durch Anwendung verdünnter Kleesalzlösung und nachheriges Abwaschen. Vergilbte Papiere werden mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung gebleicht. Bei Aquarellen ist hier Vorsicht anzuwenden, damit die Farbe nicht leidet. Die besten Aquarellpapiere sind Handpapiere aus reinem Leinen (Lumpenpapier), bei welchen die Papiermasse „geschöpft" wird. Das Korn dieser Papiere ist notwendig, um der Farbe Halt zu verleihen. Außerdem bringt es auch reizvolle optische Wirkungen hervor. Die Maschinenpapiere haben künstliches Korn und werden meist für Arbeiten von geringerem Werte verwendet. Zu den besten deutschen Aquarellhandpapieren gehört das Zanders-Büttenpapier. Unter den englischen sind „Whatman", „Double Elefant" und „Turkey Mill" die besten.

Tierische Leime.

Pergamentleim, Knochenleim, Hausenblasenleim, Kaseinleim.

Die tierischen Leime enthalten zum Unterschiede von den Pflanzenleimen außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff und Schwefel in chemischer Verbindung miteinander. Sie

gehören zur Klasse der Eiweißstoffe und zwar zu den Albuminoiden. Die Leime finden sich nicht fertig gebildet im Tierkörper, sondern werden durch andauerndes Kochen der sog. leimgebenden Gewebe (Kollagen) wie Haut, Sehnen, Knorpeln und Knochen mit Wasser enthalten. Alle auf diese Weise hergestellten tierischen Leime sind in kaltem Wasser quellbar, in heißem löslich und haben die charakteristische Eigenschaft beim Erkalten zu gelatinieren, d. h. unter Steifwerden wasserunlöslich zu werden. In diesem Zustande kleben sie nur mehr sehr schwach und lassen sich nicht streichen. Daher werden alle Leimmalereien warm aufgetragen.

Das Kochen von Leim zum Zwecke der Herstellung eines Bindemittels für Farben ist uralt. Es ist vorheriges Quellen in kaltem Wasser anzuraten. Der bekannte Pergamentleim, der im frühen Mittelalter als Bindemittel in der Miniaturmalerei vorkommt und von Heraclius bis auf Val. Boltz in fast allen Malbüchern erwähnt ist, wurde auf diese Weise hergestellt. Die Knochenleime kommen als Land-, Kölner-, Hasenleim, mit Füllmasse versehen als russischer Leim, in reinster Form als Gelatine in den Handel und bildeten seit den ältesten Zeiten das Bindemittel für gewerbliche Malerfarben, dienen zur Herstellung von Malgründen für die Tafelmalerei und waren das Bindemittel für die frühmittelalterliche sog. Leimtemperatechnik.

Der Hausenblasenleim (Collapiscium), Ichthyocolla, Fischleim, dessen Erfindung von Plinius dem Dädalus zugeschrieben wird — ein Zeichen des Alters seiner Verwendung —, wird durch Verkochung von Fischblasen hergestellt. Das Gelatinieren der tierischen Leimlösungen im kalten Zustande wird durch Zusatz von Essigsäure und gewisser Metallsalzlösungen verhindert. Auf diese Weise entstehen die flüssigen Leime. Das von Baron von Pereira erfundene sog. Temperabindemittel, die **Pereiratempera**, soll der Hauptsache nach flüssiger Leim aus Hausenblase sein. Es liegt auf der Hand, daß ein größerer Gehalt dieses Bindemittels an Essigsäure manchen Farbenstoffen wie Bleiweiß, Zinkweiß usw. schädlich ist. Dieses Bindemittel ist keine Tempera im eigentlichen Sinne des Wortes. (S. u. Temperamalerei, 17. Kap.)

Bei der Wiedereinführung dieser Art von Leimmalerei durch Pereira wurde von der Tatsache ausgegangen, daß die sog. Leimsprünge, d. h. die Sprünge, welche mit Leim hergestellte Bindemittel und Grundierungen zeigen, enger und feinmaschiger sind als die sog. Ölsprünge und daher die durch erstere hervorgerufene Beschädigung von Tafelbildern geringer ist als bei Ölbildern. Diesem Vorteile der Leimmalerei steht besonders in der Dekorationsmalerei und in der Tüncherei der Nachteil gegenüber, daß Leimmalereien bei zu dickem Auftrage der Schichte oder überschüssigem Bindemittel leicht abblättern, was bei Kalkfarbe selten und bei Ölfarbe ebenfalls weniger vorkommt. Diese Erscheinung ist wie die ähnliche bei Verwendung von Eigelb und Eiweiß auftretende darauf zurückzuführen, daß diese Bindemittel nach dem ersten Antrocknen noch Wasser verlieren und dadurch später eine Volumverminderung erfahren, die das Reißen und das konkave

Aufbiegen der abgesprungenen Partien verursacht. Außerdem ist das Leimbindemittel an feuchten Wänden der Zerstörung durch Fäulnis ausgesetzt. In solchen Fällen wird der Anstrich mürbe und fällt pulverförmig ab.

Surrogate für tierische Leime.

Das Verdicken der tierischen Leime beim Erkalten, die damit verbundene Abnahme der Klebefähigkeit und Streichbarkeit, sowie das Faulen des Leimes in feuchter Luft und das damit verbundene Schimmeln von Leimmalereien besonders auf feuchten Wänden hat zur Einführung von Ersatzmitteln geführt. Hierzu gehören in erster Linie die sog. künstlichen Pflanzenleime, zu deren Herstellung zumeist Kartoffelstärke dient, die in Wasser angeteigt unter Zusatz geringer Mengen von ätzenden Alkalien oder gewissen Salzen wie Chlormagnesium usw. in der Wärme einem Aufquellungs- und Lösungsprozeß unterworfen wird, so daß sie Leimkonsistenz und beträchtliche Klebekraft annimmt. Diese Leime gelatinieren beim Erkalten nicht. Das freie Alkali wird, um sie auch als Bindemittel für alkaliempfindliche Farbstoffe verwendbar zu machen, durch Neutralisieren mit verdünnten Säuren entfernt. (Näheres über diese Surrogate in: Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation von L. E. Andés.)

Kaseinleim. In der Milch befindet sich neben wasserlöslichen Phosphaten und dem Butterfette eine zur Klasse der Eiweißstoffe gehörige chemische Verbindung, das Kasein oder der Käsestoff, und zwar in gelöster Form als neutrales Kalksalz. Von den Knochen- und Hautleimen unterscheidet sich das Kasein in der Zusammensetzung dadurch, daß es außer den in diesen enthaltenen fünf Elementen noch Phosphorsäure enthält. Es gehört zur Klasse der Nukleoalbumine. Diese Eiweißstoffe, welche an sich in Wasser unlöslich sind, besitzen ausgesprochen saure Eigenschaften; daher löst sich das Kasein in kohlensaurem Ammon, Boraxlösung, phosphorsaurem Natron, Ammoniak, Ätzalkalien und Kalkwasser. Diese Lösungen haben große Klebekraft und werden Käseleime genannt. Sie unterscheiden sich von den Kochen- und Hautleimen dadurch, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelatinieren. Sie sind also angenehmer verwendbar und haben sich daher in der Tüncherei und Wandmalerei usw. frühzeitig eingeführt.

Die Anwendung von Käsestoff als Kitt und in der Malerei ist uralt. Die Mitteilung des Plinius, daß der Mörtel für das Tektorium des Minervatempels zu Elis mit Milch angerührt wurde, ist hierfür beweisend. Der hier wirksame Bestandteil der Milch ist eben die Kaseinlösung, die sich mit dem Kalk des Mörtels zu basischem Kaseinkalk verbindet, der beim Trocknen in Wasser unlöslich wird und durch seine Klebekraft Farben und Grundierung miteinander verbindet. Bekanntlich wendet man in der Kalktüncherei auch heute noch Milch an. Der Gebrauch von Mischungen von Käsestoff mit gelöschtem Kalk (Käsekalk) als Kitt für Faßdauben usw. ist ebenfalls uralt und wird zuerst im Lucca-Manuskripte (9. Jahrh.) und dann

von Cennino (1347) erwähnt. Schon in der Schedula des Theophilus wird im Kapitel „de glutine casei“ der Käseleim als Bindemittel für Farben genannt. Von da ab wurde er sowohl in gelöster Form als auch in ungelöstem Zustande mit Kalk vermischt in der Wandmalerei usw. verwendet. Das Kasein wird aus entfetteter Milch (Magermilch) durch Zusatz von Laab oder Essig in unlöslicher Form abgeschieden (Quark, Topfen). Es kommt heutzutage in zwei Formen als trockenes Kasein in den Handel. In der wasserlöslichen Form als Natronsalz und in unlöslicher Form als freies Kasein.

Das Kasein wurde schon im Mittelalter als Bindemittel in einer Abart der Monumentalmalerei auf Wänden mit Kalkgrundierung verwendet, die unter dem Namen Kaseinmalerei bekannt ist. Sie stellt eine Abart der Freskomalerei dar. Das Verfahren ist in der Ausführung einfacher als diese. Die Bindung der Farbstoffe unter sich und mit der Grundierung erfolgt wie erwähnt durch die Bildung des nach dem Trocknen in Wasser unlöslichen basischen Kaseinkalkes. Der optische Effekt der Kaseinwandmalereien ist ähnlich jenem des Fresko; doch ist die Leuchtkraft der Farben geringer als bei diesem. Das Kasein hat wie die gelatinierenden Leime die Eigenschaft zu faulen. Man sucht diesem Übelstande durch Zusatz von antiseptischen Stoffen zu begegnen. Lösungen von Kasein in Ammonkarbonat widerstehen übrigens der Fäulnis sehr gut. Dagegen faulen Kaseinölemulsionen rasch. (Vgl. auch das über die Kaseinretuschen bei Fresken Erwähnte.) Magere Kaseinfarben wurden schon im Mittelalter u. a. auch für kunstgewerbliche Zwecke, so zum Bemalen der gothischen Holzskulpturen der kirchlichen Plastik angewendet, da diese Farben matt oder halbmatt auftrocknen, also nicht den hier unerwünschten Glanz der Ölfarbe besitzen. Neuerdings wird die Kaseinmalerei auf Wänden wieder vielfach angewendet, seit Geselschap ihre Anwendbarkeit bei Ausführung monumentaler Werke zeigte. Es wird auch bei dieser Technik am besten in den feuchten Grund gemalt, da sich nur in diesem Falle das Kasein der Farben mit dem Kalk des Malgrundes genügend zu Kaseinkalk verbinden kann. In feuchten Räumen ist diese Art von Malerei wegen der Gefahr des Schimmelns des Bindemittels nicht anwendbar.

Über die Verwendung von Mischungen aus Kasein und trocknenden Ölen in der Malerei s. u. Kaseinemulsionen.

17. Kapitel.

Eidotter und Tempera.

Antike und mittelalterliche Temperamalerei.

Der Dotter der Vogeleier enthält hauptsächlich drei Stoffe, nämlich Wasser, Dotteröl, ein nicht trocknendes durch einen gelben Farbstoff stark gefärbtes fettes Öl und einen wie das Kasein zur Klasse der Nukleoalbumine gehörigen Eiweißstoff, das Vitellin. Außerdem befindet sich im Dotter der Eier eine relativ beträchtliche

Menge Eiweiß. Während das den Dotter umgebende Eiweiß aus nur einer einzigen Substanz besteht, ist also der Dotter ein Gemisch aus mehreren Stoffen. Er bildet eine anscheinend vollkommen gleichmäßige und einheitliche Masse. Da er aber ein Öl und außerdem Wasser enthält, die sich gegenseitig nicht lösen und nur unter Zuhilfenahme eines dritten Stoffes sich miteinander mischen, so muß man annehmen, daß der dritte Bestandteil des Eidotters, das Vitellin, die so gleichmäßige und dauernde Mischung des Eieröles mit dem Wasser in ähnlicher Weise bewirkt, wie das arabische Gummi jene des Öles mit dem Wasser in der bekannten Apothekeremulsion.

Die Anwendung des Eigelbes als Bindemittel für Farben ist uralt. Wenn sie auch in der ägyptischen Zeit nicht beglaubigt ist, so ist sie doch schon für diese Zeit wahrscheinlich. Das älteste Dokument hierüber ist wahrscheinlich das bei Plinius befindliche, wenn auch Dioskurides, dem ersterer seine naturwissenschaftlichen Mitteilungen zumeist entnahm, die Eitempera gekannt haben wird. Plinius berichtet im 35. Buche, Kap. 45. seiner schon erwähnten Naturgeschichte, daß man Purpurissum mit Ei als Bindemittel angerieben als Lasurfarbe verwendete (vgl. Kapitel Lasurfarben).

Die Verwendung des Eigelbes als Bindemittel für Farbstoffe findet sich während des ganzen Mittelalters und zwar hauptsächlich für die Tafelmalerei, während die in Wasser löslichen Bindemittel wie Gummi arabic., Leim usw. meist für die Miniaturmalerei auf Pergament und Papier Anwendung fanden. Es ist ferner bekannt, daß im Mittelalter vielfach in Leimfarbe untermalt und mit Tempera oder Ölfarbe vollendet wurde. Um dem Faulen des Eigelbes zu begegnen und dadurch das Auftreten von Schwefelwasserstoff zu verhindern, wurden frühzeitig Zusätze von Feigenmilch oder Essig gegeben. Wie genau man damals die Eigenschaften des Eigelbes kannte, geht aus den Aufzeichnungen des Cennino hervor, wonach man zwischen dem helleren Eigelb von Stadt- und dem dunkleren von Landhühnern unterschied. Es ist lange bekannt, daß zu reichliche Anwendung von Eigelb als Bindemittel für Farben nachteilig ist, da hierdurch das Abblättern der Farbschichte verursacht wird, eine Folge des beim Eintrocknen eintretenden Wasserverlustes des Eiweißes im Dotter und der hiermit verbundenen Kontraktion.

Der Eidotter ist zeitlich das erste in der Malerei angewendete wirkliche Temperabindemittel; wir kommen daher zur Definition des Begriffes

Temperamalerei[1]).

Es gibt heutzutage kaum ein Gebiet der Maltechnik, auf dem noch größere Verwirrung herrschte, als in der Temperamalerei und zwar sowohl in bezug auf die Deutung des Begriffes, als auch in der Fabrikation von sogen. Temperafarben. Es kamen gerade in neuerer

[1]) Vgl. A. Eibner, Die Öl- und Temperamalerei in historisch-naturwissenschaftlicher Betrachtung. Techn. Mitt. f. Malerei XXII, Heft 14—17.

und neuester Zeit unter diesem Namen neben guten Erzeugnissen die gewagtesten Mischungen in den Handel, welche teils Temperabindemittel im historischen und wissenschaftlichen Sinne nicht sind, teils zwar unter diesen Begriff fallen, aber zu viele und teilweise schädliche Stoffe enthalten.

Der Name „Tempera“ leitet sich von dem spätlateinischen Verbum temperare, d. h. mischen (tempern) ab. Dieses kommt nach Berger zum erstenmale bei Heraclius Kap. XXIV. vor, ist aber wahrscheinlich noch älter und wurde auch noch im Mittelalter zunächst in der allgemeinen Bedeutung „mischen“, „anreiben“ gebraucht, wie u. a. folgende Stelle bei Vasari zeigt: „Solo gli azzuri temperavano con colla di carnice“, d. h. „Nur die himmelblauen Töne rieb man mit Hautleim an“. In der substantivierten Form „La tempera“ wurde das Wort anfangs in der allgemeinen Bedeutung „Bindemittel“ gebraucht und zwar zunächst ohne Rücksicht auf seine Zusammensetzung. Der Begriff Temperamalerei im antiken und frühmittelalterlichen Sinne bildete also den Gegensatz zu einer Malerei, bei welcher die Farbstoffe nicht mit einem Bindemittel gemischt wurden, also zum buon fresco und fresco secco und bedingungsweise zur Enkaustik. Man sprach daher noch im frühen Mittelalter von Tempera mit Leim, Hautleim und von Tempera mit Ei. Bei Michel Angelo Biondo (1449) kommt sogar der Ausdruck „tempera d'oglio“ d. h. „Tempera von Öl“ vor. In allen drei Fällen kann das Wort Tempera nur mit dem Worte „Bindemittel“ übersetzt werden. Man warf also damals wie auch heutzutage wieder nicht Zusammengehöriges zusammen.

Lange vor der allgemeinen Einführung der Ölmalerei hatte sich indessen schon vielfach der Gebrauch herausgebildet, die Tafelmalerei mit Eigelb allein und im Gegensatze zur Leim- und Kaseinmalerei, also nicht nur zur Freskomalerei allein, als Temperamalerei: „colorire à tempera“ und „metodo della tempera“ (altfranz. „destrempe“, neufranz. „détrempe“) zu bezeichnen. Diese engere und spezifische Bedeutung des Wortes findet sich neben der weiteren und älteren u. a. bei Cennino und Vasari und erhält sich bis zum Auftreten der Ölmalerei, Die Kunstwissenschaft definiert daher die mittelalterliche Temperatafelmalerei zutreffend als eine Malart mit Eigelb als Bindemittel In neuerer Zeit hat man jedoch in sehr unwissenschaftlicher Weise auf die weitere Bedeutung des Wortes Tempera als Bindemittel überhaupt wieder zurückgegriffen und damit wieder Bindemittel bezeichnet, die unter den jetzt auch wissenschaftlich feststehenden Begriff Tempera nicht fallen.

Um den etwas verwickelten Gegenstand möglichst klar darzustellen und nicht hierher Gehöriges von vorneherein auszuscheiden, sei zunächst erwähnt, daß man, wenn man noch heute von Gummi-, gewöhnlicher Leim-, Honig-, Pergamentleimtempera neben Eitempera, Eiöltempera (Öltempera) oder Gummiöltempera, oder aber von magerer und fetter Tempera spricht, in Wasser lösliche und nur mit Wasser mischbare, also physikalisch und chemisch verschiedenartige Bindemittel zusammenwirft. Gummi, Leim, Hausenblase usw.

sind wie schon erwähnt in Wasser bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur lösliche und einzelne Stoffe, deren Lösungen kolloidal sind. Diese vielfach auch heute noch als magere Tempera bezeichneten Bindemittel fallen überhaupt nicht unter den späteren historischen und heutigen Begriff „Tempera“, sondern unter den der Leime im weiteren Sinne. Eidotter und die künstlichen (Öl-Ei-) bezw. Öl-Gummi-Mischungen, welche man heute noch vielfach als fette Tempera bezeichnet, sind dagegen in Wasser nur zum Teile, oder gar nicht lösliche Gemische verschiedener Stoffe, bei welchen nicht kolloidale Lösung, sondern Emulsion die Hauptrolle spielt.

Die ersteren wasserlöslichen Bindemittel sind in den heutigen mit den Namen Aquarell, Gouache, oder Leimfarbenmalerei bekannten Techniken in Verwendung und scheiden daher bei der Begriffsbestimmung „Tempera“ im modernen und wissenschaftlichen Sinne von vornherein aus. Dieser Name kann also heutzutage nur mehr für mit Wasser mischbare Bindemittel gebraucht werden. Wenn Leimmalereien, deren Charakteristikum es u. a. ist, durch Wasser abwaschbar zu sein, durch Zusätze von chromsaurem Kali, Formalin[1]) usw. nachträglich darin unlöslich gemacht wurden, so kommt ihnen deshalb noch nicht der Name Tempera zu, zu deren Eigenschaften es u. a. gehört, nach dem Trocknen von selbst in Wasser unlöslich zu sein. Die Pereira-Tempera ist daher, da sie Hausenblasenleim als Hauptbindemittel und kein Öl enthält, keine Tempera im wahren Sinne des Wortes, wohl aber die „Pereira-Medium-Tempera“, welche neben einem wässerigen Bindemittel auch Öl enthält.

Zum Zwecke der Aufstellung der wissenschaftlichen Definition des Begriffes „Tempera“ ist auf die Zusammensetzung des Eigelbes, der ältesten echten Tempera zurückzugreifen. Es wurde schon erwähnt, daß dieses aus einem Gemische von hauptsächlich zwei wirksamen Stoffen, nämlich Wasser und Eieröl besteht, die an sich nicht ineinander löslich, derartig miteinander gemischt sind, daß sie eine einzige homogene, d. h. gleichartige Masse zu bilden scheinen. Derartige Mischungen nennt man, wie schon kurz angeführt Emulsionen.

Emulsionen.

Das Eigelb ist also eine natürlich gebildete Emulsion wie die Tiermilch, die pflanzlichen Milchsäfte und ist zeitlich die erste als Bindemittel für Pigmente angewendete natürliche Emulsionstempera, der alle folgenden künstlichen und echten Temperabindemittel nachgebildet wurden.

Jede Öl-Emulsion besteht wesentlich aus drei Stoffen: den beiden zu emulgierenden Bestandteilen Wasser und Öl, und demjenigen Stoff, der die Emulsion beider bewirkt, dem emulgierenden Agens, das stets ein kolloidaler Stoff ist. Man unterscheidet natür-

---

[1]) Eine Lösung von Formaldehyd, eines Oxydationsproduktes des Holzgeistes in Wasser.

liche und künstliche Emulsionen. Zu ersteren gehört die Tiermilch. Sie ist eine Verteilung von Butterfett in der flüssigen Form in Wasser. Das emulgierende Agens ist hier Kaseinlösung, das schon erwähnte neutrale Kalksalz des Kaseins oder Käsestoffes. Zu den künstlichen Emulsionen gehören u. a. die Apothekeremulsionen, Verteilungen von Öl in Wasser, die Gummi arabicum als emulgierendes Agens enthalten.

Über die Vorgänge bei der Bildung von Emulsionen ist etwa folgendes zu sagen: Sie ist zunächst von der Wirkung der emulgierenden Agentien abhängig. Diese kann sein 1. eine rein mechanische, indem das emulgierende Agens durch seine Steifigkeit die Wiedervereinigung der durch das Quirlen entstandenen feinsten Ölkügelchen verhindert, und 2. teilweise die obige und außerdem noch Verhinderung der Kugelbildung beim öligen Bestandteil des Bindemittels durch Verminderung der Oberflächenspannung des betr. Öles und des Wassers. Diese Wirkung kommt u. a. allen Seifenlösungen zu und derartigen Substanzen, die solche enthalten, wie Ochsengalle, Kaseinlösungen, Vitellin usw. Hiernach gibt es im wesentlichen zwei Arten von Emulsionen:

a) Rein mechanische, bei welchen der Auftrieb und die Wiedervereinigung der Ölkügelchen durch einen Stoff verhindert wird, der diesen Bewegungen nach oben eine gleich große Kraft nach entgegengesetzter Richtung entgegensetzt. Die theoretischen Grundlagen für das Zustandekommen einer solchen Emulsion sind gegeben, wenn 1. das spezifische Gewicht der fein verteilten Ölpartikelchen durch das emulgierende Agens annähernd gleich dem der wässerigen Flüssigkeit gemacht wird und 2. wenn der Wiederzusammentritt der Ölpartikelchen durch Umhüllung oder Anziehung seitens des emulgierenden Agens verhindert ist. Die Dauer und Qualität einer solchen Emulsion ist davon abhängig, ob alle oder nur ein Teil der theoretisch möglichen Vorbedingungen zur Emulsionsbildung gegeben sind. Im ersten Falle erhält man die dauerndsten (theoretisch immerwährenden) Emulsionen. Zu dieser Klasse von Emulsionen gehören die Gummiemulsionen. Hier sind naturgemäß nur die Momente der Verhinderung des Auftriebes des Öles und das der Umhüllung der Öltropfen gegeben. Es kommt sodann hier wahrscheinlich noch ein weiteres Moment in Betracht: Beim Schlagen von Eiklar (Schneeschlagen) erhält man eine weiße steife Masse, die dadurch zustande kommt, daß Luftblasen vom Eiweiß eingehüllt werden. Konsistenz und Farbe dieser Masse sind eine Folge des Lufteinschlusses (vergl. 2. Kapitel, Ziff. 6: Deckfarben). Die Steifigkeit der dünnen Eiweißhüllen dieser zahlreichen Luftblasen bedingt die verhältnismäßige Haltbarkeit dieses Schnees. Ein ganz analoger Vorgang findet bei der Bildung der Seifenblasen statt. Bei den Gummiemulsionen, die durch Schütteln von Öl mit wässeriger Gummilösung hergestellt werden, wird naturgemäß in ähnlicher Weise Luft in kleinen Bläschen eingeschlossen, wie beim geschlagenen Eiweiß und beim Seifenschaum.

b) Ganz anders kommen jene Emulsionen zustande, bei denen das emulgierende Agens die Gestalt der Ölpartikelchen verändert

d. h. ihre Tropfenbildung verhindert und so eine noch viel feinere Verteilung des Öles in der wässerigen Flüssigkeit bewirkt, als sie bei Gummiemulsionen möglich ist. Ein typisches Beispiel einer solchen Emulsion ist die Tiermilch. Hier ist, wie schon erwähnt, das emulgierende Agens Kaseinlösung, d. h. das in Wasser lösliche neutrale Kalksalz des Käsestoffes, das den Charakter einer Seifenlösung hat. Dieses kann, wie ersichtlich ist, nicht durch seine Steifigkeit allein den Auftrieb der Partikelchen des Butterfettes verhindern. In der Tat wird dieser auch nicht dauernd hintangehalten, da die Milch bekanntlich beim Stehen ihr Fett an der Oberfläche absetzt. Die zeitweilige Emulsion kann hier also nur durch einen anderen Vorgang bewirkt sein. Er beruht auf der Verminderung der Oberflächenspannung der Fettpartikeln derart, daß diese beim Zusammenkommen mit der Kaseinlösung ihre Tropfenform verlieren, ähnlich wie ein auf einer Glasplatte befindlicher Wassertropfen auseinander läuft, wenn man etwas Alkohol zusetzt. Außerdem ist in der Milch das an sich bei gewöhnlicher Temperatur feste Butterfett im flüssigen (überschmolzenen) Zustande vorhanden, was bei gewöhnlichen künstlichen Fettemulsionen nicht der Fall ist. Jedenfalls ist aus dem Beispiele der Milch ersichtlich, daß die Güte und Haltbarkeit einer Emulsion nicht gerade immer proportional der Dickflüssigkeit des emulgierenden Agens ist.

Eine in bezug auf Haltbarkeit fast ideal zu nennende Emulsion dieser Art ist der Eidotter. Entmischung tritt hier von selbst wohl überhaupt nicht ein. Die emulgierende Kraft des Vitellins muß also eine ganz außerordentliche sein. Eigelb kann nämlich nicht nur mit Wasser, sondern auch mit etwa dem gleichen Gewichte Öl gemischt werden, ohne daß Störung der Emulsion eintritt. Letztere Eigenschaft hat zur Einführung der Eiöltempera geführt. Eigelb ist also die haltbarste natürliche Tempera, die es gibt. Alle rationellen künstlichen Temperamischungen für Tafelmalerei werden sich daher auf diese als Basis zu gründen haben. Genaues Studium der Eigenschaften seiner Bestandteile und nicht minder ihrer Mengeverhältnisse vermag hier noch manche wünschenswerte Aufklärung zu bringen.

Es ist aus obigem ersichtlich, daß die Haltbarkeit einer Emulsion unter sonst gleichen Umständen von der Größe der emulgierenden Kraft des Kolloides abhängig ist. Über die Verschiedenheit derselben hat neuerdings Zsigmondy interessante Aufschlüsse gegeben. Hiernach reihen sie sich nach zunehmender Emulsionsfähigkeit in folgender Weise aneinander: Leim, Kasein, Eieralbumin (Vitellin), arab. Gummi, Tragant, Dextrin, Weizenstärke, stearinsaures Natron. Hieraus geht allerdings hervor, daß nicht das Vitellin, sondern die Seifen die stärksten emulgierenden Agentien sind.

Aus dem bisher Erwähnten ergibt sich, daß zur Emulsionsbildung nur ein Öl und nur ein emulgierendes Agens nötig ist. Bei den heutigen Temperamischungen werden fast immer zu viele also zum erreichenden Zwecke unnötige Stoffe verwendet. So ist z. B. ersichtlich, daß eine Eitempera oder Gummitempera, die neben

den notwendigen Bestandteilen einer solchen noch Stoffe wie Venetianer Seife, grüne Seife, Honig, Glyzerin oder gar Alkali enthält, fehlerhaft sein muß. Die meisten derartigen Zusätze findet man naturgemäß bei Gummitempera, deren natürliche Nachteile man auf diese Weise zu verbessern sucht. Von derartigen in neuerer Zeit auf den Markt gekommenen Temperafarben sind die Beckmannschen Syntonusfarben zu nennen, die ein unzweckmäßiges Material darstellen. Zugabe von freiem Alkali (Ätzalkalien) zu einer Tempera bewirkt Seifenbildung, also die Entstehung eines sehr wirksamen emulgierenden Agens, ist aber schädlich, da hierbei fast immer freies Alkali übrig bleibt, bezw. beim Verdünnen der Tempera mit Wasser entsteht, das auf Farbstoffe verändernd einwirken kann bezw. Ursache zum Feuchtbleiben oder Schleirigwerden der Malerei werden kann.

Zur besseren Übersicht über diesen Gegenstand kann die folgende Zusammenstellung der bekanntesten natürlichen und künstlichen Emulsionen dienen.

A. Natürliche Emulsionen.

(Bezeichnung nach dem emulgierenden Agens).

Milch:

Emulgierte Stoffe: Wasser und Butterfett.
Emulgierendes Agens: Kaseinlösung.

Eidotter:

Emulgierte Stoffe: Wasser und Dotteröl.
Emulgierendes Agens: Vitellinlösung.

B. Künstliche Emulsionen.

(Bezeichnung nach dem emulgierenden Agens).

Ei-Öltempera:

Emulgierte Stoffe: Wasser und Trockenöl.
Emulgierendes Agens: Eidotter.

Kasein-Öltempera:

Emulgierte Stoffe: Wasser und Trockenöl.
Emulgierendes Agens: Kaseinlösung.

Gummi-Öltempera:

Emulgierte Stoffe: Wasser und Trockenöl.
Emulgierendes Agens: Gummilösung.

Seifen-Tempera:

a) Mittelalterliche Wachstempera.
Emulgierte Stoffe: Wasser und Wachs. Emulgierendes Agens: Salze der Wachssäuren (Wachsseife).

b) Moderne Seifentempera.
Wasser und Trockenöl. Salze der Fettsäuren (Seifen).

Die Frage, welches wissenschaftlich richtig zusammengestellte Temperabindemittel das beste ist, richtet sich nach rein maltechnischen Gesichtspunkten, die im folgenden Berücksichtigung finden.

Charakteristik der einzelnen Temperabindemittel.

Eitempera. Da Eigelb sich mit Wasser mischen läßt, ohne daß der Zustand der Emulsion aufgehoben wird, so kann in Eitempera ähnlich wie mit Wasserfarben gearbeitet werden. Die optische Erscheinung nicht nur stark mit Wasser verdünnter, sondern auch fetter Eitemperafarben ist wie bei der Aquarellfarbe nach dem Trocknen eine andere als im nassen Zustande. Die Farben trocknen hell auf trotz des Gehaltes an Öl. Außerdem sind sie im Gegensatze zu starker Leimfarbe und ganz besonders zur Ölfarbe nach dem Trocknen stets matt. Die Ursachen dieser Erscheinung werden am Schlusse dieser Betrachtung erörtert. Um Glanz und Haltbarkeit zu erzielen, werden Temperagemälde stets gefirnißt. Eine dritte Eigentümlichkeit der Eitempera alten Stiles ist die, sehr rasch zu trocknen, jedenfalls rascher als Ölfarben, da das Wasser rasch verdunstet und eine relativ geringe Menge Öl vorhanden ist. Eine Folge hiervon ist die gestrichelte Manier, in der die alten Temperabilder ausgeführt sind. Leichte Übergänge der Farbtöne ineinander und breiter Auftrag waren in dieser Malart schwer ausführbar. Es fehlte ihr daher, wie Vasari sich ausdrückt, an einer gewissen Weichheit und Lebhaftigkeit der Farbe und Grazie der Zeichnung. Derselbe Schriftsteller berichtet auch, daß vielfache vergebliche Versuche unternommen wurden, diese Mängel zu beseitigen[1]), bis es endlich dem Hubert van Eyck gelang, ein Material zu finden, welches dem künstlerischen Schaffen weniger Hindernisse in den Weg legte als die alte Eitempera.

Von einer modernen Tempera verlangt man gewöhnlich, daß darauf in Öl weiter gemalt werden kann, bezw. daß sie auf Ölgrund glatten Auftrag liefert. Eingetrocknete Eitempera und Eiöltempera gestatten anstandslos das Übermalen mit Ölfarbe. Andererseits kann mit Ei- und Eiöltempera auf Ölgrund weiter gemalt werden, da hier das emulgierende Agens Vitellin die Oberflächenspannung des Wassers aufhebt, so daß keine Tropfenbildung (Perlen) eintritt. Ebenso verhält sich Kaseintempera und Wachstempera, nicht aber Gummitempera. Bei dieser vermindert das emulgierende Agens die Oberflächenspannung des Wassers nicht; es kommt daher auf Ölgrund zur Tropfenbildung. Gummitempera ist daher in maltechnischer Hinsicht keine vollkommene Tempera.

Ei-Öltempera. Die Zeit der erfolgreichen Einführung dieses Bindemittels in die Maltechnik ist unbekannt. Daß Ei-Ölemulsionen im Mittelalter zu medizinischen und kosmetischen Zwecken verwendet

[1]) Von Filippo Lippi, der noch in Tempera arbeitete, wird berichtet, daß er derselben Honig zusetzte, um sie geschmeidiger zu machen. Es ist hiezu zu bemerken, daß nur geringe Mengen von Honig unschädlich wirken. In größerer Quantität verwendet, trägt er als hygroskopische (Feuchtigkeit anziehende Substanz) ohne Zweifel dazu bei, die Haltbarkeit eines Bildes zu verringern.

wurden, ist bekannt. Die Stelle bei Vasari, wonach Baldovinetti eine Mischung von Vernice liquida und Eigelb zum Malen anwandte, ist hier nicht einschlägig, da es von derselben heißt, daß sie unbrauchbar war. Diese Art von Tempera kommt der Ölfarbe naturgemäß näher als die frühmittelalterliche magere Ei-Tempera und bedeutet fraglos eine Verbesserung derselben, da sie geschmeidiger ist als diese. Während hier der Trockenprozeß hauptsächlich durch Wasserabgabe (Eintrocknen) des Dotterweißes und des Vitellins erfolgt, wobei das zu den schwer trocknenden Ölen gehörende Eieröl gerade die nötige Geschmeidigkeit der trockenen Schichte erreichen läßt, tritt beim Trocknen der Ei-Öltempera noch der Trockenprozeß des emulgierten Öles als neues Moment hinzu, wodurch eine genügende Menge elastischen und den Farben Schutz bietenden Bindemittels (Linoxyn) gebildet wird. Da das Eieröl und die trocknenden Öle einer Eiölemulsion sich in chemischer Hinsicht ziemlich nahe stehen, so ist diese auch insoferne zu den rationellsten und daher haltbarsten Temperamischungen zu rechnen, als sie keine Stoffe enthält, deren wesentlich verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten beim Trocknen Anlaß zu auftretenden Störungen geben könnte. In der Ei-Öltempera ist das emulgierende Agens der Eidotter, genauer ausgedrückt das Vitellin desselben, dessen emulgierende Kraft groß genug ist, daß der Dotter nicht nur Wasserzusätze verträgt, ohne entmischt zu werden, sondern daß er sogar noch das gleiche Gewicht eines fremden Öles zu emulgieren vermag. Es erlaubt daher die Vermehrung des Ölzusatzes bis an die Grenze des Möglichen bei der Ei-Öltempera auch die Wirkungen der Ölfarbe, d. h. u. a. das Stehenbleiben der Tonwerte beim Trocknen annähernd zu erreichen, ohne daß man der Bequemlichkeit, das Bindemittel mit Wasser verdünnen zu können, ganz entbehrt. Da ferner in Ei-Öltempera pastoser Auftrag zwar nicht zur Unmöglichkeit gehört, jedoch immerhin beschränkt ist, so darf diese Malart, welche durch Böcklin in Wiederaufnahme kam, als bester, wenn auch nicht vollwertiger Ersatz für die heutige Ölfarbe gelten.

Zur Verhinderung des Faulens der Ei-Öltempera werden Zusätze von Borsäure, Karbolsäure, Kreosot, Salizylsäure, Resorzin, neuerdings von Methylalkohol usw. gemacht. Maßgebend für ihre Anwendbarkeit ist in erster Linie die Dauer der Wirkung, dann das Fehlen von schädlichen Nebenwirkungen und endlich Geruchlosigkeit oder wenigstens das Fehlen eines unangenehmen Geruches.

Kasein-Öltempera. Lösungen von Kasein in Hirschhornsalz, Borax oder phosphorsaurem Natron haben infolge ihrer Klebrigkeit, ähnlich wie die natürliche Lösung von Kaseinkalk in der Milch, die Eigenschaft, Öle mit Wasser zu emulgieren. In neuerer Zeit wurde hiervon Anwendung gemacht zur Herstellung der Kasein-Öltempera eine Malweise, welche im Mittelalter in Spanien verwendet wurde und von E. Friedlein wieder eingeführt die Ei-Öltempera, in der Tafelmalerei ersetzen soll. Die allgemeinen Eigenschaften dieser echten Tempera, wie verhältnismäßig rasches und mattes Auftrocknen, Unlöslichkeit im Wasser nach dem Trocknen, sind ähnlich wie bei

Ei-Öltempera. (Über die Einzelheiten dieser Methode s. E. Friedlein: Tempera und Temperatechnik.)

Ein Charakteristikum der Temperamischungen mit Ei und Kasein ist, wie jenes der Eitempera, auf Ölgrund nicht zu perlen, d. h. diese Mischungen verringern die Oberflächenspannung des Wassers und Öles.

Öl-Gummitempera. Diese Mischung erscheint nicht in demselben Maße zweckmäßig wie die vorige. Öl und arabisches Gummi sind sehr verschiedenartige Stoffe. Gummi trocknet ausschließlich durch Wasserverlust zu einer ziemlich spröden Masse ein. Außerdem trocknen wässerige Lösungen davon rascher als die Trockenöle. Er hüllt ferner die Ölpartikelchen ein, umgibt sie mit einer für Luft undurchdringlichen Hülle und behindert auf diese Weise ihren natürlichen Trockenprozeß durch Aufnahme von Sauerstoff. Mit dieser Tempera gemalte Bilder haben also zwei Bindemittel, von denen das erste das zweite benachteiligt. Daher trocknen sie auch wohl durch die ganze Masse hindurch weit langsamer als die mit Ei-Öltempera gemalten. Ferner wird dieses Medium immer ein spröderes sein als das der letzteren. Die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Gummi und Linoxyn müssen im Laufe der Zeit hier eine unerbetene Rolle durch Auftreten von Sprungbildungen spielen und endlich ist die Wasserunlöslichkeit einer solchen Tempera auch nach dem Trocknen keine absolute. Obwohl ferner die emulgierende Kraft des Gummi eine beträchtliche ist, fehlt ihm gänzlich, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, die Oberflächenspannungen von Öl und Wasser zu beseitigen, wie die bereits besprochenen Temperaarten sie zeigen. Gummitempera hat daher die Eigenschaft, auf Ölgrund zu perlen und kann deshalb die Ei- und Ei-Öltempera in der Tafelmalerei nicht ersetzen. Die eben erwähnten Nachteile wachsen mit der Menge des Gummis

Seifentempera. Diese Art von Emulsionstempera kommt als solche allein zur Herstellung von Temperafarben kaum in Anwendung. Als emulgierendes Agens fungieren hier Seifenlösungen, d. h. die wässerigen Lösungen von fettsauren Alkalien. Daß diese die Fähigkeit, mit Ölen Emulsionen zu bilden, in hohem Grade besitzen, ist in der Analyse von Fett- und Ölgemischen längst bekannt, da sie beim Verseifen fast immer Emulsionen bilden. Bei Temperamischungen kommen, wie angeführt, Seifenlösungen manchmal als Zusätze vor, um eine nicht zweckentsprechende Emulsion zu verbessern, da auch sie infolge der Verringerung der Oberflächenspannung bei Wasser und Öl der Tropfenbildung entgegenwirken und so zu den besten emulgierenden Agentien gehören. Man wendet gewöhnlich Kokosnußöl-, Venetianer- oder Schmierseife an[1]).

Tatsächlich reicht Seife allein hin, um brauchbare Emulsionen, wenn auch nicht solche für Malerei zu erzielen. Derartige Seifenemulsionen werden in der Technik vielfach als sog. wasserlösliche Öle in der Metallindustrie und Wollwäscherei verwendet. Auch Harzseifen dienen diesen und anderen Zwecken, wie z. B. zum Leimen des Papieres.

[1]) Die emulgierende Wirkung der Kaliseifen ist viel größer als jene der Natronseifen.

Die Verwendung von Seifenemulsionen in der Kunstmalerei ist jedoch, weil damit häufig freies Alkali in das Bindemittel gelangt und wegen der geringen Steifigkeit der betr. Farben nicht empfehlenswert. Beim Kapitel Wachs wird auf eine äußerst haltbare durch eine Seife bewirkte Emulsion, die theoretisch interessant ist und auch praktische Verwendung in der Wandmalerei findet, hingewiesen werden.

Die theoretischen und praktischen Forschungen auf dem Gebiete der Emulsionsbildung im allgemeinen haben in neuester Zeit zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt. Zunächst wurde in richtiger Erkenntnis des Umstandes, daß schon das Eigelb zu viele und teilweise unwirksame Stoffe enthält, der wirksame Bestandteil, das phosphorhaltige Vitellin, aus demselben mit Äther ausgezogen. Durch Behandeln mit Brom oder Jod erhält man hieraus nach Wörner Produkte, die den Ölen zugesetzt diese mit Wasser emulgieren. Andererseits wurden künstliche emulgierende Agentien hergestellt, wie u. a. Säurederivate von organischen Aminen (Stearinsäureanilid), welche bei Gegenwart minimaler Mengen fettsaurer Alkalien sehr kräftig emulgierend wirken (Kösters). Ob derartige Mittel in der Temperamalerei zu verwenden sein werden, bleibt abzuwarten. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die in der Aquarellmalerei verwendeten Gallenpräparate infolge des Vorhandenseins von emulgierenden Agentien (Seifen der Cholsäuren und diese selbst) bei fettem Grunde die Bildung von Emulsionen veranlassen und so günstig wirken.

Optische Wirkung von Temperamalereien.

Die optischen Eigentümlichkeiten der Temperamalereien bestehen darin, daß sie nach dem Trocknen matt erscheinen, obwohl das Bindemittel Öl enthält. Die Ursachen dieser Erscheinung sind leicht auffindbar. Schon die optische Beschaffenheit der Emulsionen selbst gibt hierüber Aufschluß. Jedes Temperabindemittel erscheint trübe bis milchig, obwohl es aus durchsichtigen Materialien hergestellt ist, weil es ein System von mindestens zwei Stoffen von sehr verschiedener Lichtbrechung bildet, welche sich in kleinsten Partikelchen nebeneinander befinden und daher zu starker und unregelmäßiger Lichtreflexion Anlaß geben. Im nassen Temperabindemittel ist einer dieser brechenden Stoffe das Wasser. Im trockenen ist an dessen Stelle durch Verdunstung Luft getreten. Das Bild wird daher hier durch ein optisches Medium hindurch betrachtet, welches aus miteinander abwechselnden Öl- und Luftpartikelchen besteht. Es ist aus dem im Kapitel Deckfarbe Erwähnten ersichtlich, daß bei diesem optischen System die durch die unregelmäßige Lichtreflexion (Zerstreuung) hervorgerufene Trübung noch größer sein muß, als bei dem System Öl-Wasser. Daher erscheint ein trockenes Temperabild matter und heller als ein nasses, jedenfalls aber einem nur mit Öl gemalten Bilde gegenüber matt und viel Oberflächenlicht ausgebend. Das matte Auftrocknen wasserhaltiger Ölfarben (Bleiweiß) hat analoge Ursachen.

In bezug auf die Technik und Ausdrucksfähigkeit unterscheidet sich

die Temperamalerei ganz wesentlich von der Ölmalerei. Ihr Medium ist dünner als das der Ölfarben und enthält einen rasch verdunstenden Bestandteil (Wasser). Jede Temperafarbe trocknet daher viel rascher auf als Ölfarbe, ganz besonders auf saugendem Grunde. Pastoses Malen war mit alter Tempera nur ausnahmsweise möglich und lag auch nicht in ihrem Wesen, da sie zu den Wasserfarbentechniken zu rechnen und Wasser hier Malmittel ist. Der fertigen Malerei wurde durch einen Überzug von Firnis das zerstreute Oberflächenlicht entzogen und so eine Gesamtwirkung durch Tiefenlicht ähnlich jener der späteren Ölmalereien erzielt. Es ist im allgemeinen nicht gerade schwer, Temperabilder der älteren Zeit von Ölbildern zu unterscheiden, dagegen sind jene Temperagemälde der Epoche kurz vor und nach Beginn der Tafelmalerei in Öl schwer von gleichzeitigen Ölbildern zu unterscheiden, da die beiderseitigen Manieren des Auftrages sich damals noch sehr nahe kamen.

Bezüglich der Technik der alten Temperamalerei mit Eigelb hat sich Vasari in seinen Lebensbeschreibungen italienischer Maler ziemlich abfällig geäußert, indem er die Unzulänglichkeit dieser Malweise gegenüber der Ölmalerei scharf hervorhob. Man war zu den Zeiten der Van Eyck der wenig freien Auftragsweise, wie sie das Temperamaterial bedingte, der Strichelmanier, bei welcher die Farben mit der Pinselspitze aufgetragen und nebeneinander ohne weiche Übergänge gesetzt wurden, ebenso überdrüssig geworden wie der Kleinmalerei des Miniaturbildes und sehnte sich nach freierem und breiterem Auftrage mit der Möglichkeit weicher Übergänge der Töne ineinander (sfumata maniera), Vorteile, welche nur die Ausbildung der damals schon bekannten Ölmalerei bieten konnte. Außerdem war bei der mittelalterlichen Tempera die Anwendung von Lasuren im Sinne der Ölmalerei so gut wie ausgeschlossen. Es steht demnach die mittelalterliche Temperatechnik in bezug auf Zahl und Rang der Ausdrucksmittel entschieden unter der Öltechnik. Die moderne Ei-Öltempera besitzt dagegen fast alle Ausdrucksmittel der Ölmalerei, wenn dieselben auch nacheinander angewendet werden müssen.

18. Kapitel.

Die in der Malerei verwendeten Öle.

Einleitung.

Vor Beginn der Beschreibung der Gewinnung, der chemischen Eigenschaften und der Verwendungsweise der in der Malerei als Binde-, Mal- und Bedeckungsmittel vorkommenden natürlichen Öle, Harze, Wachse usw. muß auf die Bedeutung der Betrachtung dieser Materialien nach physikalischen Gesichtspunkten hingewiesen werden, die hier noch weit umfassender ist als bei den Farbstoffen. Die neuere maltechnische Literatur betont zumeist nur den Wert der Chemie in bezug auf die Gesundung der Verhältnisse auf dem Gebiete der gesamten Maltechnik. Es ist daher zu begrüßen, daß Prof. Ostwald

in seinen „Malerbriefen“ auf die Bedeutung der Physik in der Maltechnik zuerst hingewiesen hat. Die physikalische Beurteilung ist besonders bei Ölen und Harzen unerläßlich und zwar sowohl bezüglich der Ermittelung ihrer Qualität an sich als auch ihres wahrscheinlichen Verhaltens als Bindemittel für Farben. Es beschränkt sich daher die neuere Analyse dieser Materialien nicht mehr ausschließlich auf die Ermittelung ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch auf jene ihres physikalischen Verhaltens nach bestimmten Richtungen hin. Die betr. Untersuchungen haben besonders bei den ätherischen Ölen, den trocknenden Ölen und Balsamen und Harzen besonderen Wert erlangt und zwar um so mehr, als gerade bei diesen Klassen von Stoffen die Methoden der chemischen Untersuchung entweder noch nicht vollkommen durchgebildet oder sich sogar noch im Anfangsstadium befinden.

Physikalische Operationen und Methoden bei der Untersuchung von Ölen, Harzen, Wachsen usw.

1. Destillation. Hierunter versteht man die Überführung einer Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand durch Wärmezufuhr und Zurückführung in den flüssigen durch Abkühlung. Diese Operation bezweckt entweder die Feststellung des Siedepunktes (der Siedegrenzen) einer Flüssigkeit oder ihre Reinigung. Alle Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, sich durch Wärme bei bestimmtem Druck (Atmosphären-Druck) innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in Dampf verwandeln zu lassen. Einfach zusammengesetzte Flüssigkeiten sieden unter dem Drucke der uns umgebenden Luft bei einer ganz bestimmten Temperatur und werden u. a. hieran erkannt. So siedet das Wasser bei 100^0; der Alkohol bei 78^0; das Terpentinöl innerhalb 158—163^0 usw. Gemische mehrerer Flüssigkeiten besitzen keinen konstanten Siedepunkt, sondern werden oft innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen (Siedegrenzen) in Dampf verwandelt und an diesem Mangel eines „Siedepunktes“ als solche erkannt. Es gelingt ferner mittels der Destillation in vielen Fällen, Gemische verschieden siedender Flüssigkeiten zu zerlegen. Diese Operation nennt man fraktionierte Destillation. Auf diese Weise kann man u. a. Terpentinölersatzmittel, die Gemische von amerikanischem Terpentinöl und Petroleumdestillaten sind, in einigen Fällen erkennen.

2. Destillation mit Dampf. Es gibt Öle, welche die Eigenschaft besitzen, beim Durchleiten von Wasserdampf selbst in Dampfform überzugehen, gleichgültig, ob sie für sich niedrigere oder selbst beträchtlich höhere Siedepunkte besitzen als das Wasser. Andere Öle, ferner alle Harze, Wachse, Paraffine usw. zeigen diese Eigenschaft nicht. Es gelingt daher, die ersteren durch Dampfdestillation von letzteren zu trennen. Der praktische Wert dieses Verhaltens für die Analyse von Gemischen verschiedener Öle, Balsamen, gewerblichen Lacken und Ölfarben ist ganz bedeutend. So gelingt es durch diese Operation, die Menge des in einem natürlichen Balsam (Terpen-

tine, Kopaivabalsame usw.) enthaltenen ätherischen Öles zu bestimmen. Die Gewinnung des Terpentinöles aus den Harzen der Nadelhölzer geschieht auf diese Weise. In gleicher Art wird u. a. die Menge des Terpentinölzusatzes bei einem Öllack oder einer Ölfarbe ermittelt.

3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Wie schon im Kapitel „Deckfarben" erwähnt, ist das spez. Gewicht ein wichtiger Faktor in der Beurteilung der Reinheit und des Handelswertes von Malmaterialien. Bei der Beurteilung der Öle, Harze usw. gewinnt seine Bestimmung erhöhte Bedeutung. So haben Terpentinöl, Leinöl usw. ganz bestimmte spez. Gewichte, durch die man u. a. ihre Reinheit erkennt. Die Ermittelung dieser physikalischen Konstante geschieht bei Ölen in einfacher Weise mittels des Aräometers oder genauer mittels des Pyknometers, bei festen Bindemitteln mit Hilfe der Mohrschen Wage. Näheres Eingehen auf die Ausführung dieser Operationen kann hier unterbleiben[1]).

4. Bestimmung der Lichtbrechung (Refraktion), des Brechungsexponenten. Diese besonders bei der Charakteriserung von ätherischen Ölen wichtige Operation hat in neuerer Zeit nach dem Vorschlage von Utz weitgehende Berücksichtigung bei der Untersuchung dieser Malmaterialien gefunden. Sie wird mit den Refraktometern von Pulfrich oder Zeiß ausgeführt. Mittels derselben gelingt es u. a., echte Kopaivaöle von unechten und Terpentinöle von Surrogaten zu unterscheiden.

5. Bestimmung der Rotation (Drehung des polarisierten Lichtes). Eine Reihe von Ölen, besonders ätherische, haben die Eigenschaft, eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes nach einer bestimmten Richtung und in einem bestimmten Betrage (nach rechts oder links) zu veranlassen. Man unterscheidet hiernach rechts- und linksdrehende Öle. Diesen stehen jene gegenüber, welche sich optisch inaktiv verhalten, d. h. keine Drehung hervorbringen. Der praktische Wert dieses Verhaltens der verschiedenen Malöle ist klar ersichtlich. Alle ätherischen Öle wie Terpentinöl, Rosmarin, Spik-, Lavendelöl usw., die Kopaivaöle sind optisch aktiv; inaktiv dagegen die Mineralöle, Petroleumsorten, fetten Öle usw. Man kann also z. B. aus einer abnorm niedrigen Drehung, welche ein Terpentinöl zeigt, darauf schließen, daß es mit Petroleumdestillaten versetzt ist.

6. Bestimmung der Viskosität, d. h. des Grades der Flüssigkeit eines Stoffes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Diese Methode dient besonders zur Prüfung und Unterscheidung der trocknenden Öle, Firnisse und Lacke. Als Einheit wird der Flüssigkeitsgrad des destillierten Wassers genommen. Der gebräuchlichste hier dienende Apparat ist das Viskosimeter von Engler, bei welchem die Vis-

[1]) Es soll jedoch erwähnt werden, daß gerade bei den festen Bindemitteln der Vergleich der spez. Gewichte ein wichtiges Hilfsmittel für den Praktiker ist. So erkennt man z. B. die Verfälschung des Schellacks mit Kolophon dadurch, daß man das betr. Pulver in eine Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration bringt. Das Kolophon schwimmt oben auf. Der Schellack setzt sich am Boden ab.

kosität eines Öles usw. dadurch gemessen wird, daß die Auslaufszeit eines bestimmten Volumens des zu untersuchenden Öles gegenüber jener des gleichen Volumens Wasser gemessen wird. (Näheres s. u. Analyse der fetten Öle.)

7. Bestimmung des Flammpunktes (Testes) eines brennbaren Öles. Diese ursprünglich bei der Prüfung des Brennpetroleums verwendete Methode wird jetzt bei Untersuchung von Terpentinölersatzmitteln vielfach benutzt. Sie wird meist mit dem Flammpunktprüfer von Abel ausgeführt. (Näheres s. u. Terpentinölersatzmittel.)

Hierher gehören noch die Methoden der Bestimmung der Trockenzeiten der fetten Öle nach Weger, sowie die neueren Methoden der Härteprüfung von Öllackaufstrichen mittels der Lackprüfungsapparate (s. u. Öllacke im 27. Kap.).

8. Schmelzpunkt ist derjenige Temperaturgrad, bei welchem eine feste Substanz durch Erwärmen in den flüssigen Zustand übertritt. Alle reinen schmelzbaren Substanzen verflüssigen sich bei einer bestimmten Temperatur, die man den Schmelzpunkt nennt und an der man ihre Reinheit erkennt. Es ist daher die Bestimmung des Schmelzpunktes ein wichtiges Kriterium der Reinheit eines Stoffes. Diese Methode wird besonders bei Fetten, Wachsen, Paraffin, Zeresin und Harzen angewendet.

Die hier angewendeten Methoden sind verschiedenartig, je nach den Eigenschaften des betr. Stoffes, und können an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden. Gewisse Stoffe wie die Fette, welche natürliche Gemische aus verschiedenen einzelnen Verbindungen sind, haben unscharfe Schmelzpunkte, d. h. sie schmelzen innerhalb eines geringeren oder größeren Temperaturintervalles. Bei solchen Substanzen bestimmt man auch den Erstarrungspunkt, d. h. die Temperatur, bei welcher sie durch Abkühlung aus dem geschmolzenen in den festen Zustand zurückkehren. Der Erstarrungspunkt ist gewöhnlich schärfer zu beobachten als der Schmelzpunkt.

Die Methoden der chemischen Untersuchung der Öle, Harze, Wachse usw. sind im speziellen Teile dieses Abschnittes kurz erwähnt.

Begriff und Einteilung der Öle.

Die Öle spielen in der Maltechnik teils als Hauptbestandteile der Bindemittel für Pigmente, teils als Verdünnungs- und Malmittel eine wichtige Rolle. Es ist zunächst eine Definition des Begriffes Öl nach physikalischen Merkmalen zu geben. Öle sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssige farblose, oder meist hell, ausnahmsweise dunkel gefärbte, geruchlose oder riechende organische Stoffe, die mit wenigen Ausnahmen spezifisch leichter als Wasser und darin unlöslich sind. Sie schwimmen daher auf dem Wasser und mischen sich nicht damit. Man unterscheidet bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende oder ätherische Öle und bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunstende, also nicht ätherische Öle. Dazwischen stehen die teilweise verdunstenden. Zu den nicht verdunstenden gehören die schweren

natürlichen und künstlichen Mineralöle und die fetten Pflanzenöle. Die flüchtigen oder ätherischen Öle geben auf Papier gebracht einen sogen. Fettflecken, der nach einiger Zeit vollständig verschwindet. So verhält sich u. a. das rektifizierte Terpentinöl und alle bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Mineralöle. Die nicht flüchtigen Öle geben einen bleibenden Flecken, wie man sagt, einen Fettflecken (Pauspapier). Es ist jedoch hierbei gleichgültig, ob ein solches Öl wirklich zu den Fetten gehört, oder ein Kohlenwasserstoff ist. Das Entstehen eines bleibenden Fleckens gibt also keinen Anhaltspunkt in bezug auf die Beurteilung eines Öles, in bezug auf seine chemische Zusammensetzung. Sowohl Maschinenöl als Leinöl geben sogenannten „Fettflecken“, obwohl ersteres kein Fett ist.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung teilt man die Öle in zwei große Klassen ein, deren Vertreter fundamental voneinander verschieden sind, nämlich in:

1. Kohlenwasserstoffe, oder nicht verseifbare Öle und
2. in fette Öle, oder verseifbare Öle.

Die erste Klasse teilt sich in zwei Hauptunterabteilungen:

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Paraffine); hierzu gehört das Erdöl (Petroleum);

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (Terpene); hierzu gehört das Terpentinöl, die Kienöle, Kopaivaöle und die künstlich hergestellten Kopal- und Bernsteinöle.

In der zweiten Klasse befinden sich die trocknenden fetten Öle pflanzlichen Ursprungs, die Ölfarbenbindemittel.

Zwischen diesen beiden Hauptklassen befindet sich eine kleine Gruppe von ätherischen Ölen, wie Rosmarinöl, Spiköl, Lavendelöl, Nelkenöl, die Elemiöle usw., welche chemische Verbindungen von Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe mit sauerstoffhaltigen Verbindungen der Benzolreihe wie Phenolen und Estern sind. Sie schließen sich in ihren Eigenschaften dem Terpentinöl nahe an. In nebenstehender Tabelle sind die Malöle nach obigen zwei Hauptklassen zusammengestellt.

Wir gehen nun zur Beschreibung der Öle beider Klassen über.

19. Kapitel.

Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bezw. Naphthenreihe.

Mineralöle oder Paraffine.

Diese Öle wurden in die Tabelle aufgenommen, teils um den fundamentalen Unterschied zwischen diesen und den durch Sauerstoffaufnahme verharzenden bezw. trocknenden ätherischen und fetten

Einteilung der Malöle nach ihrer chemischen Zusammensetzung und den wichtigsten Eigenschaften.

Klasse	Eigenschaften:	Chemische Zusammensetzung:		Wissenschaftl. und technische Bezeichnung:	Namen:
I. Klasse. Teilweise flüchtige, beziehungsw. nicht flüchtige, nicht trocknende, oder unter Verharzung trocknende, nicht verseifbare.	1. Unterabteilung (A) nicht verharzende, nicht trocknende, optisch inaktive, bezw. schwach aktive.	Kohlenwasserstoffe.	gesättigte der Methanreihe bezw. Naphthene.	Paraffine (Mineralöle).	Benzin, Petroleum, Vaseline, Paraffin, Erdwachs (Zeresin).
	2. Unterabteilung (B) unter Verharzung trocknende (Sauerstoffaufnahme), optisch aktive.		ungesättigte der Benzolreihe.	Terpene (Polyterpene, Sesquiterpene).	Terpentinöle, Kienöle, Kopaivaöle, Bernsteinöle, Kopalöle.
Zu Klasse I; Unterabteilung 2 (C): Gemische von Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe und sauerstoffhaltigen, phenol- oder esterartigen Verbindungen, teilweise flüchtig, teilweise unter Verharzung trocknend:					Rosmarinöl, Spiköl. Lavendelöl, Nelkenöl, Elemiöle.
II. Klasse. Nicht flüchtige, unter Sauerstoffaufnahme trocknende, verseifbare.		Ester Verbindungen der höheren Fettsäuren mit Glyzerin.	Der Methanreihe angehörig	Glyzeride, trocknende fette Öle.	Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl etc.

Ölen deutlich zu machen, teils deshalb, weil einige von ihnen in der Anstreicherei, Lackiererei und Kunstmalerei anzuwenden versucht wurden, bezw. sich neuerdings Eingang verschaffen, wie die mittleren Petroleumdestillate, das Petroleum selbst, Vaseline, Paraffin, Erdwachs (Zeresin) usw.

Die flüssigen und festen gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Naphthenreihe (natürliche Mineralöle) kommen teils in der Natur fertig gebildet, wie im Rohpetroleum aus Amerika und Rußland und im Ozokerit oder Erdwachs (Zeresin) vor, teils sind sie Produkte der Destillation von Braunkohlen (Schweelkohlen) und werden dann künstliche Mineralöle bezw. feste Paraffine genannt.

Petroleum, Erdöl oder Steinöl war schon im Altertum bekannt. Herodot, Dioskurides nud Plinius berichten über sein Vorkommen und Verwendung als Brennmaterial, zum Einbalsamieren und als Arzneimittel. In letzterer Verwendung und als Schmiermaterial ist es in Hannover seit 500 Jahren im Gebrauch. Das amerikanische Petroleum wird seit dem Jahre 1859 im großen gewonnen. Die Petroleumindustrie in Galizien und Baku datiert vom Jahre 1861.

Das Petroleum wird heutzutage in ungeheuren Mengen hauptsächlich in Amerika (Pennsylvanien), in Rußland (Baku), Ostindien (Java, Borneo), Japan, ferner in Rumänien, Galizien, dann in Deutschland (Hannover, Pechelbrunn, Tegernsee usw.) aus natürlichen oder erbohrten Quellen gewonnen.

Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die amerikanischen Öle scharf von den kaukasischen. Während erstere hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}, also gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten, bestehen das kaukasische Petroleum, richtiger das auf der Halbinsel Apscheron gewonnene und einige indische Öle hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n}, die man als Naphthene bezeichnet. Diese stehen in ihren Eigenschaften zwischen den Paraffinen und den Benzolkohlenwasserstoffen (C_nH_n). Die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Sorten bedingen Unterschiede in der Verwendbarkeit dieser Öle als Lösungsmittel usw., auf die bei Besprechung der Terpentinölersatzmittel zurückgekommen wird.

Durch fraktionierte Destillation des Petroleums erhält man Produkte von verschiedenen Siedepunkten und spez. Gewichten, welche für verschiedene Verwendungen dienen, unter welchen jene für Beleuchtungszwecke die hauptsächlichste ist. Man stellt folgende Destillate her:

a) Lösungsmittel und Motorenöle:	spez. Gew.	Siedep.
Petroleumäther (Rhygolen Gasoline)	0,64—0,65	30—60°.
Benzin (Fleckenwasser, Motorenbenzin, Naphtha, Ligroin)	0,69—0,70	60—110°.
Schwerbenzin	0,73—0,75	120—140°.
Putzöl (Terpentinölersatz)	0,74—0,75	130—160°.

	spez. Gew.	Siedep.
b) Brennöle:		
Brennpetroleum	0,78—0,82	150—270° (300°).
c) Schmieröle:		
Maschinenöl	0,9 – 0,92	
Zylinderöl	0,92 – 0,97.	

d) Halbfeste und feste Destillate:

Vaseline.
Paraffin (Kerzenmaterial usw.).

Die durch trockene Destillation der Schweelkohle (Braunkohle) erhaltenen Öle und festen Destillationsprodukte sind den amerikanischen Petroleumdestillaten ganz ähnlich und in chemischer Hinsicht ebenfalls Kohlenwasserstoffe der Methanreihe. Man nennt sie künstliche Mineralöle.

Über die Verwendbarkeit der Petroleumsorten in der Anstreicherei, Lackiererei und Kunstmalerei ist folgendes zu erwähnen: Die niedriger siedenden Anteile derselben bis etwa 170° einschließlich des raffinierten Petroleums sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen oder fast ganz flüchtig. Sie kommen daher als Bindemittel für Pigmente nicht in Betracht und können unter bestimmten Voraussetzungen (s. Terpentinölersatzmittel in diesem Kapitel) lediglich als Verdünnungsmittel für gewerbliche Lacke und Ölfarben verwendet werden, soweit sie nicht infolge zu niedriger Siedepunkte feuergefährlich sind. Die über 180° siedenden Petroleumdestillate, so auch das gewöhnliche Brennpetroleum, sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr völlig flüchtig, die höchsten wie Maschinenöl, Zylinderöl, Vaseline usw. gar nicht flüchtig. Da diese Produkte als gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht die Fähigkeit besitzen, Sauerstoff aufzunehmen, so trocknen sie niemals. Sie verzögern also als Zusätze zu Lacken und Ölfarben den natürlichen Trockenprozeß der fetten Trockenöle dieser Fabrikate. Sie kommen daher als Ersatz für Trockenöle nicht in Betracht und können höchstens als Zusätze zu Ölfarben usw., um langsames Trocknen zu bewirken, in Frage kommen. Die Versuche, Erdöle in diesem oder ähnlichem Sinne zu verwenden, reichen zeitlich weit zurück. Es finden sich Bemerkungen darüber im Malerbuche vom Berge Athos, bei Armenini (1587) und Borghini (1584). Im Altertume war das Steinöl unter dem Namen Naphtha bekannt. Im Mittelalter wurde es als Olio di Sasso, oder Olio di Pietra in Mischung mit Terpentinöl und Terpentinen, sowie anderen Harzen, wie Mastix, Sandarak und geschmolzenem Bernstein vorzugsweise zur Herstellung von Firnissen verwendet (vgl. Malfirnisse). Es reicht also die Anwendung von Terpentinölersatzmitteln weit zurück. Sie scheint indes nach Christomannos ihre Ursache in einer frühzeitigen Verwechslung des Steinöles (Naphtha, νέφτιον) mit dem Terpentinöl zu haben. Unter der Naphtha des Athosbuches wird also Terpentinöl und nicht Petroleum zu verstehen sein (E. Berger).

In neuerer Zeit knüpften die Maler Fernbach (1843) und H. Ludwig an die frühmittelalterliche Verwendung des Steinöles beim Malen wieder an. Diese Versuche waren nicht von Erfolg begleitet. Die sogen. „Petroleumfarben“ des letzteren Künstlers waren Ölharzfarben mit Zusätzen von Steinöl. Sie zeigten u. a. den Übelstand, in den Tuben nach kurzer Zeit fest zu werden. Die Ursache hiervon liegt in der Eigenschaft der mittleren Destillate des amerikanischen Petroleums, weit geringere Lösungsfähigkeit für Harze zu besitzen als das Terpentinöl. Daher wird in diesen Farben das Harz (Bernsteinkolophon usw.) durch das Steinöl mehr oder weniger rasch und vollständig abgeschieden und verdichtet, wodurch das Stockig- und Hartwerden oder Eindicken der Farben erfolgt. Außerdem wurde durch eingehende Versuche von A. W. Keim, Bornemann, Borucki, Linke und Lettenmayer nachgewiesen, daß das von H. Ludwig verwendete Petroleum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend einen beträchtlichen Rückstand hinterläßt, der, da er nicht trocknet, den Farben schadet, indem er das Trocknen verzögert. Man ist daher heutzutage davon abgekommen, Petroleum in der Kunstmalerei zu verwenden. Dagegen wird es seit einiger Zeit in ausgedehntem Maße bei der Herstellung und Verarbeitung von Ölfarben und Lacken für gewerbliche Zwecke benutzt (vgl. Terpentinölersatzmittel).

Vaseline wird neuerdings als geschmeidig machender und das Trocknen verzögernder Zusatz zu Bilderkonservierungsmitteln verwendet. (Professor Büttners Phöbus). Paraffin und gereinigter Ozokerit (Erdwachs), Zeresin wurden von Church als Ersatz für das Bienenwachs der Tubenölfarben vorgeschlagen.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe; Terpene.

1. Terpentinöle.

Diese Gruppe von Ölen verhält sich sowohl in physikalischer als chemischer Hinsicht und auch bezüglich der Anwendbarkeit in der Malerei ganz anders als die Petroleumsorten.

Unter Terpentinölen versteht man die aus den Balsamen von Nadelhölzern neben den betr. Harzen auf eine bestimmte Weise gewonnenen ätherischen Öle.

Geschichte: Das Terpentinöl bezw. die Terpentine waren schon im Altertum bekannt. Nach Herodot verwendeten die Ägypter das Terpentinöl und sein aus Zedern gewonnenes Harz (*πισσελαιον*) zum Einbalsamieren. Dioskurides berichtet über eine unvollkommene Methode der Gewinnung von Terpentinöl (pissinum). Im 8. Jahrh. beschrieb es Marcus Graecus in seinem Buche: „Liber ignium ad comburendos hostes“ und nannte es „Aqua ardens“ (brennbares Wasser), mit welchem Namen man nachmals auch den Weingeist bezeichnete. Auch Villanovus († 1312) und Raimund Lullus († 1315) kannten die Destillation des Terpentin- und Rosmarinöles.

Das „Oleum mirabile" des ersteren bestand aus einer Lösung beider Öle in Weingeist. Das Terpentinöl wurde später Oleum terepentinae genannt. Es fand im Altertum und Mittelalter hauptsächlich medizinische Verwendung. Wann es in die Maltechnik bezw. Ölmalerei eingeführt wurde, ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Wahrscheinlich ist nach Fr. G. Cremer, daß es bei der Causis (Ganosis) als Lösungsmittel gedient hat. Sicher ist, daß es im Mittelalter zur Herstellung von Firnissen für technische Zwecke und für Malerei verwendet wurde. Paracelsus berichtet u. a. über die Herstellung eines schnell trocknenden Firnisses, der Terpentinöl enthielt. Nach E. Berger ist unter dem „Gloriat" des Straßburger Manuskriptes Terpentinöl zu verstehen, so daß angenommen werden darf, die Verwendung dieses Öles zur Herstellung von Firnissen für Tafelmalerei sei zu Beginn des 15. Jahrh. bekannt gewesen.

Vorkommen und Gewinnung. Die größte Produktion an Terpentinöl weist seit geraumer Zeit Amerika auf. Sie begann um die Mitte des 18. Jahrh. in Nord-Karolina und Virginien (Savannah). Dieses Öl stammt meist von Kiefern, (Pitch pine). Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,865 und 0,870. Das französische Terpentinöl wird größtenteils aus dem Balsame der Seestrandkiefer (Pinus maritima) in den Départements de la Gironde und des Landes gewonnen. Es hat das spez. Gewicht 0,859 bis 0,872 und gilt als das beste. Das österreichische Terpentinöl wird im Wiener Walde aus der Schwarzkiefer gewonnen und kommt unter dem Namen Neustädter Terpentinöl in den Handel. Das sog. venetianische Terpentinöl stammt von Lärchen. Der betr. Balsam war schon Vitruv bekannt. Er wird heutzutage noch in Südtyrol, Steiermark und der Dauphinée in geringen Mengen gewonnen. Dieses Öl bildet keinen Handelsartikel mehr. Das Öl aus Straßburger Terpentin war schon den Römern bekannt und wird heute noch in geringer Menge in den Vogesen aus der Weißtanne (Abies balsamea) gewonnen.

Das sog. russische Terpentinöl ist ein Kienöl (s. dieses). Hierher gehören auch das sog. deutsche, polnische und schwedische Terpentinöl. Die Unterschiede zwischen echten Terpentinölen und den Kienölen liegen zunächst in der verschiedenen Art der Gewinnung beider Ölsorten und dann in der durch dieselbe bedingten Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften. Aus beiden folgt die Verschiedenheit in der Anwendbarkeit. Die Kienöle dienen z. Z. meist nur zur Herstellung von Eisenlacken (Asphaltlacken) und sind in ungereinigtem Zustande für feinere Verwendung unbrauchbar.

Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung und Wirkungsweise der Terpentinöle. Unter echten Terpentinölen versteht man die in den natürlichen Ausscheidungsprodukten der verschiedenen Koniferenarten (Nadelhölzer) enthaltenen Gemische ätherischer Öle von Terpencharakter, deren Hauptbestandteil das Pinen bildet. Sie werden fast nur aus den genannten Balsamen entweder durch Destillation mit Dampf oder über freiem Feuer ge-

wonnen. In letzterem Falle ist es Voraussetzung, daß die Hitze so gemäßigt wird, daß nicht Zersetzungsprodukte der Harze der Balsame entstehen und sich dem Terpentinöl beimischen können[1]. Die Rückstände von der Destillation bilden das Kolophonium (Fichtenharz, Geigenharz). Reines Terpentinöl (Terpentinspiritus oder rektifiziertes Terpentinöl) ist mit Wasserdämpfen vollständig flüchtig, siedet zwischen 155 und 163° und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig. Die Handelssorten haben etwas weitere Siedegrenzen nach oben hin und verdunsten nicht ohne Rückstand.

Alle Terpentinöle sind zum Unterschiede von den Petroleumsorten stark optisch aktiv und zwar ist das amerikanische fast stets rechtsdrehend, selten linksdrehend, das französische stark linksdrehend. Die österreichischen echten Terpentinöle sind teils rechts- teils linksdrehend.

Die Terpentinöle sind ausgezeichnete Lösungsmittel für viele natürliche Harze und Harzzersetzungsprodukte, während wie erwähnt die Petroleumarten von annähernd gleichen Siedepunkten ein geringeres Lösevermögen besitzen. Diese Unterschiede liegen wahrscheinlich in den Unterschieden der Zusammensetzung beider Arten von Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen scheint das Lösevermögen der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit abnehmendem Wasserstoffgehalt derselben, also mit dem Grade des Ungesättigtseins zuzunehmen. Daher sind die Terpene bessere Lösungsmittel als z. B. die amerikanischen Petroleumsorten. Terpentinöl löst Mastix, Dammar, Kolophonium leicht auf. Die so erhaltenen Lösungen bilden die Essenzlacke. Es dient ferner zur Herstellung der streichfertigen Ölharzlacke wie Bernsteinlack, Kopallack, Harzlack usw., indem die betr. Lackextrakte oder Lackmassen, d. h. die Mischung der geschmolzenen genannten Harze mit Leinöl usw. damit verdünnt werden. Terpentinöl mischt sich ferner in allen Verhältnissen mit den trocknenden fetten Ölen und Firnissen und dient daher auch zur Herstellung der Ölfarben:

Der technische Effekt des Terpentinöls bei seiner Verwendung zur Herstellung von Essenz- und Öllacken, sowie von Ölfarben liegt nach bisherigen Anschauungen hauptächlich in drei Momenten:

1. Der ausgezeichneten Lösungsfähigkeit für Harze, Harzproduke und Öllacke[2].
2. Der Eigenschaft der Autooxydation und wahrscheinlich und auch der Sauerstoffübertragung an die trocknenden Öle[3].

---

[1]) Neuerdings wird auch aus dem bei der Sulfitzellulosefabrikation anfallenden Fichtenterpentin das darin enthaltene Terpentinöl gewonnen.

[2]) Vgl. A. Eibner, Abhandlung über „belgisches Terpentinöl" im Protokoll der II. Sitzung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien in Hannover 1907.

[3]) Die Frage der Sauerstoffübertragung des Terpentinöls an die trocknenden fetten Öle ist noch nicht einwandfrei gelöst. Jedenfalls kommt nach dieser Richtung nur frisches Terpentinöl in Betracht. Die verharzten dickflüssigen Öle vermögen Sauerstoff wahrscheinlich nicht mehr zu übertragen und sind auch weit schlechtere Lösungsmittel für Harze als frisches Terpentinöl.

3. Des mittleren Entflammungs- und Siedepunktes und dadurch bedingt der beträchtlichen Verdunstungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Hieraus folgt für seine praktische Verwendung in der Lack- und Ölfarbenfabrikation bezw. -Verwendung, daß es

a) als bestes Verdünnungsmittel für alle Harze, Harzlacke und Lackfarben dient, die Streichfähigkeit derselben bewirkt, sowie, daß das Ausfladen der Harze aus diesen Lösungen nicht stattfindet, solange das Terpentinöl nicht durch Lagern verändert ist,

b) wie heute fast allgemein angenommen wird, den natürlichen Trockenprozeß der Firnisse, Lacke, Öl- und Lackfarben durch Sauerstoffübertragung an die Trockenöle derselben unterstützt,

c) wenig feuergefährlich ist und bei der Verdunstung nur wenig und, wie angenommen wird, unschädlichen Rückstand [1]) hinterläßt und endlich bei reichlichem Zusatze mattes Auftrocknen der betr. Farben (magere Farbe) bewirkt.

Die Verwendung des Terpentinölspiritus als Mal-, Verdünnungs- und Putzmittel ist in der Ölmalerei seit Rubens nachgewiesen. Der sehr geringe Rückstand, den frisches gereinigtes Terpentinöl beim Verdunsten hinterläßt, besteht aus sauerstoffhaltigen Verbindungen von Harzcharakter, welche entweder in denselben schon vorhanden waren, oder wahrscheinlich beim Eintrocknen oder Lagern durch Sauerstoffaufnahme erst gebildet werden. Es wurde seit langem vielfach darauf hingewiesen, daß diese Rückstände zunächst klebrig auftrocknen und dann spröde und splittrig werden. Bei nicht raffinierten Ölen, besonders Kienölen, sind sie beträchtlich. Es soll daher zu feinen Lackarbeiten und in der Kunstmalerei nur der zwischen 155—162° siedende Anteil der Terpentinöle verwendet werden (Terpentinspiritus).

Beim Lagern in nicht dicht verschlossenen oder halbvollen Gefäßen verdickt sich das Terpentinöl, verliert an Lösefähigkeit und hinterläßt dann beim Destillieren harzige braune Rückstände (20—25%), die sich wahrscheinlich erst in der Hitze durch Abspaltung von Wasser aus dem durch Sauerstoffaufnahme veränderten Terpentinöle bilden. Solche alte Terpentinöle sind zur Herstellung von Öllacken schlecht verwendbar, da sie die Harze zum Ausfladen bringen.

Gutes frischdestilliertes Terpentinöl löst sich in 5—6 Teilen Alkohol von 90% bei gewöhnlicher Temperatur klar auf. Als Erkennungs- und Unterscheidungsmittel der Terpentinöle von Surrogaten kann nach Utz auch das Refraktionsvermögen dienen, das bei echten Terpentinölen 41—63° beträgt. (Brechungsindex = 1,47).

Chemische Zusammensetzung der Terpentinöle.

Die Terpentinöle sind keine chemischen Einzelindividuen, sondern bestehen aus Gemischen verschiedener ätherischer Kohlen-

[1]) Die Unschädlichkeit der Terpentinölrückstände wird neuerdings bestritten (H. Rebs).

wasserstoffe, deren Hauptbestandteil das Pinen bildet. Dieses hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, ist also ein Kohlenwasserstoff ähnlich wie Petroleum. Die Unterschiede in der maltechnischen Verwendbarkeit beider Öle erklären sich aus der Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer hieraus folgenden verschiedenen chemischen Energie. Terpentinöle sind außerordentlich reaktionsfähig, Petroleum nicht. Bringt man z. B. zu ersterem etwas Brom, so wird es unter starker Erwärmung und Geräusch chemisch gebunden; ebenso verhält sich Jod. Auf dieser Eigenschaft des Terpentinöles gründet sich eine in neuerer Zeit viel verwendete Methode zur Wertbestimmung desselben, die Bestimmung der Jodzahl bezw. Bromzahl. (Vergl. Jodzahl der fetten Öle.) In einem Gemische von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet sich Terpentinöl; Petroleum reagiert nicht damit. Dieses gehört also einer anderen Klasse von Kohlenwasserstoffen an als die Terpentinöle.

Aus der Einleitung zum Kapitel „Organische Farbstoffe" ist bekannt, daß es Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+2} wie Sumpfgas CH_4, Äthan C_2H_6, Propan C_3H_8, Hexan C_6H_{14}, Dekan $C_{10}H_{22}$ gibt, die man wegen ihrer geringen chemischen Affinität Paraffine (parum affines, d. h. geringe chemische Verwandtschaft äußernde Stoffe) nennt. Sie besitzen keine freien Valenzen und sind daher gesättigte Kohlenwasserstoffe. Wie es nun ungesättigte anorganische Verbindungen wie Eisenoxydul, Schweflige Säure, Kohlenoxyd usw. gibt, so gibt es auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Der bekannteste davon ist das Azetylen, der aus dem Kalziumkarbid erhältliche gasförmige Brennstoff. Es hat die Zusammensetzung C_2H_2. Ein anderer derartiger Kohlenwasserstoff ist das Äthylengas C_2H_4. Beide besitzen weniger Wasserstoff als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff Äthan $= C_2H_6$ und unterscheiden sich daher von diesem scharf durch außerordentlich große chemische Affinität. Sie nehmen nämlich u. a. Brom und Jod mit größter Energie auf unter Bildung neuer chemischer Verbindungen. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Aufnahme:

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{C}-H \\ \;| \\ \underset{IV}{C}-H \end{array} + 4\,Br \quad = \quad \begin{array}{l} \overset{IV}{C}\begin{smallmatrix}H\\Br\\Br\end{smallmatrix} \\ \;| \\ \underset{IV}{C}\begin{smallmatrix}Br\\Br\\H\end{smallmatrix} \end{array}$$

Azetylen + 4 Brom = Azetylentetrabromür.

$$\begin{array}{l} C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \\ \;| \\ C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \end{array} + 2\,Br \quad = \quad \begin{array}{l} C\begin{smallmatrix}H\\H\\Br\end{smallmatrix} \\ \;| \\ C\begin{smallmatrix}Br\\H\\H\end{smallmatrix} \end{array}$$

Äthylen + 2 Brom = Äthylenbromür.

In den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind also Kohlenstoffatome mit freien Valenzen vorhanden, die durch Wasserstoff und andere Elemente, wie Brom, Jod, auch Sauerstoff, abgesättigt werden können. Hierauf beruht ihre Reaktionsfähigkeit. Wie oben erwähnt, reagiert nun aber das Terpentinöl in heftigster Weise mit Brom oder Jod unter Bildung von Verbindungen, die dem Azetylenbromür und Äthylenbromür ganz analog sind. Es enthält also ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezw. besteht aus solchen. Letzteres geht auch aus der Formel seines Hauptbestandteiles, des Pinens, die $C_{10}H_{16}$ ist, hervor.

Wäre es ein gesättigter Kohlenwasserstoff, so müßte es nach der für diese geltenden allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} die Zusammensetzung des Dekans $C_{10}H_{22}$ haben. Das Pinen gehört zu den im Pflanzenreiche weit verbreiteten ätherischen Ölen, die man, wie erwähnt, Terpene nennt. Daneben kommen im Terpentinöl geringe Mengen anderer Terpene vor, wie Dipenten, Kamphen, Sylvestren und geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen, welche sämtlich der Benzolreihe angehören.

Da alle diese Öle ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind, die die Fähigkeit haben, in gesättigte Verbindungen überzugehen, so vermag Terpentinöl u. a. auch Sauerstoff aufzunehmen. Seine bekannte Eigenschaft, in offenen Gefäßen, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, dickflüssig zu werden, scharfen Geruch und saure Reaktion anzunehmen, beruht auf Sauerstoffaufnahme an den Stellen doppelter Bindung. Die so entstandenen Verbindungen (Superoxyde, Ozonide) sind labil und verändern sich besonders unter dem Einflusse der Feuchtigkeit weiter, wodurch sie zur Bildung von Säuren und Aldehyden usw. Anlaß geben. Diese sogen. ozonisierten oder aktivierten Terpentinöle enthalten kein Ozon, bilden aber mit Wasser das Wasserstoffsuperoxyd, ein kräftiges Oxydationsmittel. Man erkennt sie durch Schütteln mit angesäuerter Jodkaliumlösung. Sie machen daraus Jod frei, das die wässerige Flüssigkeit braun färbt. Schüttelt man unter Zugabe von Chloroform, so färbt sich dieses violett von gelöstem Jod. Die Bildung der Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an Terpentinöl hört bei 100° auf (Löw, Engler und Weißberg). Ihre Labilität bringt es, wie man annimmt, mit sich, daß sie Sauerstoff besonders leicht an andere aufnahmefähige Stoffe übertragen können. Derartige Verbindungen nennt man Katalysatoren[1]). Die den Sauerstoff aufnehmenden Stoffe, wie die fetten Trockenöle usw., werden Akzeptoren (Empfänger) genannt. Terpentinöl beschleunigt also, wie man annimmt, die Sauerstoffaufnahme und den Trockenprozeß des Leinöles (Bornemann); es wirkt ihm gegenüber als Katalysator; dieses als Akzeptor. (Vgl. u. Leinöl.)

Den Terpentinölen am nächsten bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften stehen die Fichtennadelöle, welche durch Destillation der Nadeln und Zapfen verschiedener Nadelhölzer mit Dampf erhalten werden, indem die in denselben enthaltenen ätherischen Öle hierbei flüchtig werden. Sie bestehen ebenfalls aus einem Gemische

1) Kontaktsubstanzen.

verschiedener Terpene mit Pinen als Hauptbestandteil. Ihren Wohlgeruch verdanken sie einem Gehalt an Limonen, Bornylazetat usw. Wegen ihres hohen Preises kommen sie für Verwendung in der Maltechnik nicht in Betracht, sondern dienen in der Kosmetik und Medizin.

Surrogate für Terpentinöl und seine Verfälschung.

Der relativ hohe Preis des amerikanischen Terpentinöles, welcher in letzter Zeit infolge des Zusammenschlusses der Terpentinöltrusts noch höher stieg, gab Veranlassung zur Einführung von Ersatzmitteln. Die gegenwärtig gebräuchlichsten Surrogate für Terpentinöl können in drei Gruppen gebracht werden. Grundlegend für diese Einteilung war die Erwägung, daß unter sonst gleichen Verhältnissen dasjenige Ersatzmittel das vollkommenste sein wird, das bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung dem Vorbilde am nächsten kommt. Hiernach teilt man die Terpentinölersatzmittel ein in die Gruppen der Kienöle, der Harzöle und der Petroleumdestillate.

2. Kienöle.

Die Kienöle stehen den Terpentinölen in bezug auf Herkunft und Zusammensetzung am nächsten und können daher als Ersatzmittel für diese in erster Linie in Frage kommen. Sie werden zum Unterschiede von den Terpentinölen nicht durch Destillation von Fichtenharzen usw. mit Dampf, sondern durch trockene Destillation harzreicher Nadelhölzer, hauptsächlich der Wurzelstöcke (Kienholz) gewonnen. Infolge der bei ihrer Darstellung angewandten hohen Temperaturen ist ihre Zusammensetzung eine wesentlich andere als die des Terpentinöles, obwohl die Ausgangsprodukte im wesentlichen dieselben sind, nämlich Koniferenharze. Infolge der höheren Temperatur, welcher diese unterworfen werden, tritt zunächst an die Stelle des Pines, welches im Terpentinöl die Hauptmenge ausmacht, in den Kienölen ihr Kondensationsprodukt, das Dipenten und außerdem noch Sylvestren. Daneben finden sich geringe Mengen von Pinen, dann stark riechende Produkte der trockenen Destillation des Holzes wie Kresole (Gujakol), Aldehyde wie Furfurol, ferner Diazetyl und Chinone. Diese letzteren Beimengungen verursachen nach Aschan den spezifischen unangenehmen Geruch dieser Öle, welcher ihre Verwendung sehr erschwert. Sie enthalten ferner geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren und es ist sodann in Anbetracht ihrer Darstellungsart anzunehmen, daß sie auch Harzöle enthalten.

Infolge der geringeren chemischen Aktivität der Hauptbestandteile der Kienöle gegenüber jener der Terpentinöle ist ihre Einwirkung auf Chlor, Brom und Jod viel gemäßigter als bei letzteren und demgemäß sind Kienöle auch viel weniger reaktionsfähig gegen Sauerstoff und zeigen daher die Eigenschaft der Autooxydation nicht in so hohem Grade als Terpentinöle. Exakte Versuche über die Unterschiede zwischen beiden Klassen von Ölen in der Lösungsfähigkeit für Harze fehlen zurzeit. Es kann daher über ihre Anwendbarkeit an

Stelle von Terpentinölen ein abschließendes Urteil noch nicht gefällt werden. Das Haupthindernis für ihre allgemeine Verwendung ist zurzeit noch der ihnen anhaftende unangenehme Geruch. Dieser wird übrigens neuerdings nach einer Reihe von patentierten Methoden (Alb. Hesse u. a.) beseitigt [1]) und auf diese Weise gereinigte Kienöle müssen gegenwärtig, da sie den Terpentinölen bezüglich der chemischen Zusammensetzung von allen Ersatzmitteln am nächsten stehen, als die geeignetsten der vorhandenen Terpentinölersatzmittel für gewerbliche Verwendung bezeichnet werden.

Man unterscheidet: Deutsches Kienöl aus der Umgebung von Torgau und der Lausitz. Es ist hellgelb, hat das spez. Gewicht 0,865—0,87 dreht rechts, siedet zwischen 160—180^0 und enthält Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren und Dipenten. (Gildemeister). Polnisches oder russisches Kienöl auch russisches Terpentinöl genannt, sind Nebenprodukte der Kiefernholzschweelereien. Die Hauptsitze derselben sind Archangelsk, Wologda und Polen. Diese Öle haben das spez. Gewicht 0,86—0,87, drehen 15—24^0 nach rechts und sieden zwischen 155—180^0. Sie enthalten nach Wallach d-Pinen, Sylvestren, Dipenten und ein weiteres noch unbekanntes Terpen. Schwedisches und finnländisches Kienöl unterscheiden sich nicht wesentlich von den genannten Ölen.

Erkennung der Kienöle. Neben ihrem charakteristischen Geruche können die Kienöle an der relativ niedrigen Jod- und Bromzahl erkannt werden. Ferner nach Herzfeld an dem braunen Überzuge, mit dem ein Stück Kalihydrat sich darin nach einiger Zeit bedeckt. Schüttelt man nach Herzfeld Kienöle mit dem gleichen Volumen frisch bereiteter wässeriger schwefliger Säure, so färbt sich das Öl gelbgrün. Beim Digerieren mit Zinnchlorürlösung zeigt Kienöl eine himbeerrote Färbung (Utz). Schüttelt man gereinigte Kienöle mit konz. Salzsäure, so färbt sich diese fast sofort tief braunrot; Terpentinöl zeigt diese Erscheinung nicht. Es färbt die Salzsäure höchstens hellgelb (vgl. Kopaivaöle). Endlich ist nach Candless die Refraktion der Kienöle größer als die der Terpentinöle, nämlich 77—90^0. Wie die nach den neuesten Methoden mit Alkali-, Erdalkalimetallen, Permanganat usw. rektifizierten und mit Dampf destillierten Kienöle sich bei den erwähnten Prüfungen verhalten, bleibt abzuwarten.

3. Harzöle (Pinolin, Harzessenz, Harzspiritus).

Die zweite Art von Surrogaten für Terpentinöl oder richtiger Verschnittmittel desselben sind die **Harzöle.** Diese besitzen nicht den stark ungesättigten Charakter des Terpentinöles, daher ist besonders die Sauerstoffübertragung bei ihnen geringer bezw. wahrscheinlich gar nicht vorhanden. Andererseits trocknen besonders die höheren Fraktionen dieser Öle nicht hart auf und machen daher Öl-

[1]) Ein derartiges gereinigtes Kienöl russischer Herkunft besitzt einen angenehmen, schwach terpentinölartigen Geruch.

anstriche klebrig. Sie werden u. a. mittels der Storch-Morawskischen Farbenreaktion (Rotfärbung) erkannt (s. diese). Es ist indes zu bemerken, daß rohe Terpentinöle, die Kolophonium enthalten und Kienöle diese Reaktion ebenfalls geben können.

Obwohl auch die innerhalb der Siedegrenzen der Terpentinöle übergehenden Harzdestillate (Pinolin, Harzspiritus) ebenso wie die Kienöle bezw. noch weniger als diese das Terpentinöl an Qualität erreichen, so sind sie immerhin bezüglich der Haupteigenschaften und Zusammensetzung ähnlich mit demselben, da sie ebenfalls ungesättigte Kohlenwasserstoffe (höhere Terpene) enthalten. (Über Erkennungsreaktionen von Harzölen s. u. Kolophonium.)

Ganz abweichend von den bisher betrachteten Terpentinersatzmitteln verhalten sich die infolge der enormen Preissteigerung der amerikanischen Terpentinöle seit einiger Zeit in Anwendung gekommenen sogen. Terpentinölersatzmittel.

4. Terpentinölersatzmittel (Petroleumdestillate).

Diese Öle enthalten keine Terpene, sondern bestehen größtenteils aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methan- bezw. Naphthenreihe, je nachdem sie amerikanischen oder asiatischen Ursprunges sind. Daß diesen Ölen die Eigenschaft Sauerstoff aufzunehmen und dadurch zu trocknen bezw. jene, ihn zu übertragen, fehlen muß, geht aus der Betrachtung über Petroleum hervor. Sie können daher als Ersatzmittel für Terpentinöl angewendet nicht alle von diesem geleisteten oder vorausgesetzten technischen Effekte liefern. So fällt hier die Beschleunigung des Trockenprozesses der Lacke und Ölfarben, soweit man sie durch Sauerstoffübertragung des Terpentinöles als gegeben erachtet, hier weg und es bleiben nur die Forderungen der Lösungsfähigkeit, der Verdunstungsfähigkeit und geringen Feuergefährlichkeit erfüllbar.

Die ersten derartigen Ersatzmittel zeigten große Mängel. Ihre Siedegrenzen waren entweder zu niedrig, wodurch sie äußerst feuergefährlich wurden, oder zu hoch. Letztere Öle zeigten den Nachteil, bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig zu verdunsten. Die hinterbleibenden nicht trocknenden Rückstände machten die Lackaufaufstriche usw. klebrig. Diese Eigenschaft besaßen im besonderen Maße die älteren englischen Terpentinölersatzmittel, welche unter Namen wie Turpentine, Turpenteen, Patentterpentin und White spirits im Handel vorkamen. Die ersten deutschen Surrogate wiesen den erstgenannten Fehler auf und verursachten häufig gefährliche Brände und Explosionen. Sie bestanden der Hauptsache nach aus Benzinen (Schwerbenzinen). Da manche dieser Kohlenwasserstoffe Harze aus ihren Lösungen ausfällen, so ist ersichtlich, daß die daraus hergestellten sogenannten Terpentinölersatzmittel die ausgezeichnete Lösungsfäsigkeit des Terpentinöles auch nicht annähernd erreichten. Man sah sich daher, um sie gebrauchsfähig zu machen genötigt, ihnen Zusätze von Terpentinöl zu geben. Auf diese Weise entstanden die mit Petroleumdestillaten

verschnittenen Terpentinöle. Neuerdings ist man bei der Herstellung der zahlreichen Terpentinölersatzmittel[1]) aus dieser Gruppe bestrebt, die Siedegrenzen, das spez. Gewicht und den Entflammungspunkt (Test) des Terpentinöles möglichst zu erreichen. Man verlangt daher in Deutschland von einem an Stelle von Terpentinöl verwendbaren Lösungs- und Verdünnungsmittel für gewerbliche Lacke und Ölfarben

1. einen Entflammungspunkt (Test) nicht unter 21° C,
2. ein spez. Gewicht nicht unter 0,785,
3. oberste Siedegrenze nicht über 180°,
4. Siedebeginn nicht unter 120—130°,
5. Verdunstungsrückstand nicht über 0,5 %,
6. eine Lösungsfähigkeit gleich der des Terpentinöles.

Letztere Forderung wird von den aus amerikanischen Petroleumsorten destillierten Ersatzmitteln nicht erfüllt. Besser lösend wirken die kaukasischen Öle, da sie Naphthene enthalten. Bezüglich der Löslichkeit von Harzen in diesen Mitteln ist zu erwähnen, daß geschmolzener Bernstein sich besser löst als die geschmolzenen Kopale. Die Anwendung dieser Lösungsmittel bei Kopallacken macht also Zusätze zu diesen nötig, wodurch die Löslichkeit dieser Harze verstärkt wird. Es besteht also Gefahr, daß mit der allgemeinen Aufnahme solcher Terpentinölersatzmittel in der Lackindustrie die Herstellung der Kompositionsfirnisse an Ausdehnung gewinnt. Die Frage, ob Sauerstoffaufnahme bezw. Übertragung bei Lösungs- und Verdünungsmitteln für Lacke und Ölfarben nötig, wünschenswert oder unnötig ist, steht gegenwärtig zur Diskussion.

Zum Nachweise von Zusätzen aus der Klasse der Petroleumdestillate zu reinem Terpentinöl dienen verschiedene Methoden, die hauptsächlich auf den zwischen beiden bestehenden chemischen Unterschieden beruhen. Die Ermittelung des spez. Gewichtes kann einen Maßstab für die Beurteilung nicht geben, da Surrogate mit demselben spez. Gewichte hergestellt werden können, wie es echtes Terpentinöl besitzt. Bessere Anhaltspunkte gibt u. a. die Bestimmung der Jodzahl neuerdings Bromzahl (Schreiber & Zetsche, Vaubel). Bei reinem Terpentinöl beträgt erstere 384 (Utz). Nach Worstall soll eine Erniedrigung auf 370 schon Zusätze von Mineralölen anzeigen, da gesättigte Kohlenwasserstoffe weder Jodzahl noch Bromzahl geben. Diese Angabe ist nur bedingt richtig, da alte Terpentinöle ebenfalls niedrige Jod- und Bromzahlen liefern[2]). Andrerseits zeigen einige natürliche Naphthaderivate niedrige Jodzahlen infolge eines Gehaltes an sog. Naphtylenen. Am besten scheint sich die Methode von Herzfeld zu eignen, deren Prinzip darin besteht, daß Terpentinöl von konz. und rauchender Schwefelsäure vollständig verharzt wird, wäh-

[1]) Vgl. L. E. Andés: Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Wien 1908.

[2]) Außerdem weisen alte, dickflüssig gewordene echte Terpentinöle geringere Drehung, größere Lichtbrechung und Löslichkeit in Anilin, sowie eine beträchtlich verminderte Lösefähigkeit für Harze auf. Sie färben Anilin bei längerem Stehen braun.

rend Petroleumdestillate hierbei größtenteils unverändert bleiben. Sie ist indessen keine quantitative. Eine weitere Unterscheidung gibt, wie man annahm, die preußische Steuerprobe von Th. Lesimple, welche auf dem Unterschiede in der Löslichkeit von Terpentinöl bezw. der Surrogate im gleichen Volumen Anilin beruht. Hiernach soll das Auftreten zweier Schichten nach dem Schütteln und Stehenlassen der Mischung untrüglich Zusatz von Petroleumdestillaten anzeigen. Evers, Schreiber & Zetsche (Chem. Ztg. 1899, 312, 686) zeigten, daß diese Erscheinung sich auch bei frischem Terpentinöl, nicht aber bei altem zeigt und von der Temperatur abhängig ist. Diese Methode läßt also für sich allein angewendet keine sicheren Schlüsse zu. Endlich dient die verschiedene Löslichkeit der Verdampfungsrückstände beider Ölsorten in Eisessig, sowie die Löslichkeit der zu prüfenden Öle in 90% Alkohol zur Erkennung fremder Zusätze von Petroleumdestillaten.

Die Feststellung der Reinheit eines Terpentinöles ist demnach keineswegs unschwierig. Neben der Bestimmung des spez. Gewichtes der Drehung und Refraktion und der Siedegrenzen müssen die Resultate der obigen qualitativen Prüfungen gegeneinander gehalten werden, um in Fällen, wo die Zusätze gering sind, sichere Schlüsse zuzulassen. Außerdem müssen hiebei stets die Eigenschaften des gealterten Terpentinöles mit berücksichtigt werden.

Da es wünschenswert erscheint, den deutschen Markt von dem Drucke der amerikanischen Terpentinöltrusts zu befreien, so gewinnt die Frage der weiteren Einführung der Terpentinölersatzmittel in neuester Zeit erhöhte Bedeutung. Die Bestrebungen zur Gewinnung möglichst gleichwertiger Ersatzmittel werden sich zunächst auf Verbesserungen in der Raffination, oder besser in der Geruchlosmachung der Kienöle zu konzentrieren haben. Daneben kommen die aus bestimmten kaukasischen und indischen Naphthaarten hergestellten Terpentinölersatzmittel in Betracht. Unter diesen ist das „Sangajol“ der Benzinwerke „Rhenania“ in Düsseldorf-Reisholz durch größte Lösefähigkeit bei Erfüllung der übrigen außer der Sauerstoffaufnahme in Betracht kommenden Bedingungen ausgezeichnet.

Die neuerdings übliche Gepflogenheit, Terpentinölersatzmittel, welche mit Terpentinöl keine chemische Verwandtschaft zeigen, mit diesem Namen zu bezeichnen, muß als unstatthaft bezeichnet werden, da hierdurch die Nomenklatur der Bindemittel noch unklarer würde, als sie zurzeit schon ist.

Die diesbezüglichen im 14. Kapitel angeführten Bestimmungen deuten klar die Richtung an, welche in der künftigen Nomenklatur der Bindemittel einzuschlagen ist, damit in Zukunft auch auf diesem Gebiete wieder geordnete Zustände herrschen[1]). Ein Ersatzmittel, das seinen Zweck erfüllt, bedarf, um sich auf dem Markte zu er-

[1]) Vgl. „Die grundlegende Bedeutung der Streitfrage über die Bezeichnung „Belgisches Terpentinöl.“ Referat gehalten von Dr. Eibner auf der Sitzung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen usw. am 2. Sept. 1907 in Hannover.

halten, nicht eines irreführenden Decknamens; es wird sich unter eigenem Namen am besten einführen.

5. Bernsteinöle, Kopalöle.

(Kopaivaöle.)

Diese teils durch trockene Destillation von Bernstein und Kopalen künstlich erhaltenen Zersetzungsprodukte der genannten Harze, teils in den natürlichen Kopaivabalsamen enthaltenen und daraus durch Destillation mit Dampf erhältlichen hochsiedenden Öle sind ebenso wie das Terpentinöl der Hauptsache nach Gemische von Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe. Infolge ihrer hohen Siedepunkte verdunsten sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht. Sie besitzen aber wie das Terpentinöl die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und dadurch zu verharzen und zwar die Kopaivaöle als natürliche Terpene in sehr viel höherem Grade als die ersten beiden. Da sie nicht wie Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils flüchtig sind, so gehören die Kopaivaöle zu den trocknenden Terpenen. Die gereinigten Bernstein- und Kopalöle trocknen dagegen nicht bezw. schlecht zu fest haftenden Überzügen auf. Die Kopaivaöle finden als langsam trocknende Malmittel Anwendung. Die chemische Zusammensetzung dieser drei Arten von Ölen ist noch wenig bekannt. Nähere Angaben darüber finden sich bei Besprechung der betreffenden Harze und der Kopaivabalsame.

6. Rosmarinöl, Spiköl, Lavendelöl, Nelkenöl.

Diese Öle bilden eine Zwischenstufe zwischen dem Terpentinöl und den trocknenden fetten Ölen. Chemisch unterscheiden sie sich von diesem dadurch, daß sie nicht fast ausschließlich aus Terpenkohlenwasserstoffen bestehen, sondern beträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen enthalten. Da ihre Siedepunkte mit Ausnahme des Rosmarinöls viel höher liegen als der des Terpentinöles, so verdunsten sie bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise. Die Sauerstoffaufnahme ist nicht so energisch wie bei diesem; sie trocknen also langsamer und finden daher als Malmittel, die ein längeres Naßbleiben der Ölfarbe bewirken, Verwendung.

Das Rosmarinöl steht dem Terpentinöl in bezug auf die chemische Zusammensetzung am nächsten. Es besteht hauptsächlich aus Pinen. Außerdem enthält es Camphen, Cineol, Kampher und Borneol. Es war schon im Altertume bekannt und stammt vom Rosmarinstrauch. Das französische Rosmarinöl ist das beste. Es ist eine farblose oder schwach grünliche Flüssigkeit von kampherartigem Geruche. Spez. Gew. über 0,90, rechtsdrehend; Siedepunkt ca. 150—180°.

Das Spiköl, von Lavandula spica, stammt aus Südfrankreich. Es war ebenfalls schon im Altertume bekannt und ist eine gelbliche, zugleich nach Kampfer und Lavendel riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,90—0,91; rechtsdrehend; Siedep. 160—250°. Es enthält Camphen, Cineol, Linalool, Kampher und Borneol.

Das Lavendelöl, aus Lavendelblüten, wird ebenfalls in Südfrankreich gewonnen. Es ist eine gelbliche oder grünliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche (spez. Gew. 0,88—0,89; linksdrehend; Siedepunkt 160—270°) und besteht hauptsächlich aus Linalylazetat und anderen Estern des Linalools neben Geraniol und Cineol. Es enthält keinen Kampher. Gemäß seiner Zusammensetzung ist das Lavendelöl größtenteils verseifbar und unterscheidet sich auch dadurch wesentlich von den beiden anderen Ölen.

Nelkenöl, Oleum caryophyllorum, gehört zu den ältesten bekannten ätherischen Ölen und stammt vom Nelkenbaume: Eugenia caryophyllorum auf den Philippinen, Madagaskar usw.; spez. Gew. 1,04—1,07; linksdrehend; Siedep. 150—260°. Es besteht hauptsächlich aus Eugenol (70—80%), Azeteugenol, dem Terpen Karyophyllen, welches auch im Parakopaivaöle und Gurjunöl vorkommt (Church, Wallach, Eibner) und einigen Nebenbestandteilen wie Furfurol und Vanilin. Die Trockenfähigkeit des Nelkenöles ist demgemäß gering. Es wird u. a. in der Porzellanmalerei verwendet. Über den Grad der Verdunstungsfähigkeit dieser Öle und der daraus zu folgernden Anwendbarkeit als langsam trocknende Malmittel hat Bornemann im Laboratorium von A. W. Keim Versuche angestellt. Hiernach beträgt die Verdunstungsfähigkeit innerhalb 100 Stunden bei

rektifiziertem Terpentinöl	ca. 95%
Rosmarinöl	24%
Lavendelöl	10%
Nelkenöl	2%
Kopaivaöl	0%.

Es müßten also von den vier letzten Ölarten die Kopaivaöle, die am langsamsten trocknenden Malöle sein, da sie bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht verdunsten. Tatsächlich trocknen aber Lavendelöl und Nelkenöl viel langsamer als dieses, da sie, obwohl teilweise verdunstend, infolge ihrer geringen chemischen Energie viel weniger und langsamer Sauerstoff aufnehmen, als die zu den Terpenen gehörigen Kopaivaöle.

20. Kapitel.

Die trocknenden fetten Malöle.

Einleitung.

Während die trocknenden ätherischen Öle wie Terpentinöl, Kopaivaöle, Lavendelöl usw. in der Malerei nur als Verdünnungsmittel der Ölfarben bezw. als Malmittel verwendet werden, finden die trocknenden fetten Öle hier als Hauptbindemittel der gewerblichen und Künstlerölfarben ausgedehnteste Anwendung.

Begriffe: Organische Säure, Alkohol, Ester, Fette und fette Öle.

Diese letzteren Öle gehören zur Klasse der Fette. Man unterscheidet tierische und pflanzliche Fette. Die trocknenden fetten Malöle gehören zu den letzteren. Fette sind Gemische chemischer Verbindungen von höheren organischen Säuren, den sogen. Fettsäuren mit einem Alkohol, dem Glyzerin (Ölsüß).

Es sind hier zunächst die Begriffe organische Säure und Alkohol zu definieren.

Erstere denkt man sich am besten als Abkömmlinge der Kohlensäure in ihrer wasserhaltigen Form. Wenn eine mit flüssiger Kohlensäure (CO_2) gefüllte Patrone in eine sogen. Sodorflasche gebracht wird, die mit Lakmusblau gefärbtes Wasser enthält und man sticht die Patrone an, so tritt das entweichende Kohlensäuregas in das Wasser über und löst sich darin (Bildung von kohlensaurem Wasser). Hierbei schlägt die blaue Farbe sofort in rot um, ein Beweis, daß eine Säure entstanden ist, d. h. daß das Gas Kohlensäureanhydrid sich mit dem Wasser zu einer Säure, der wässerigen Kohlensäure verbunden hat (CO_3H_2). Da diese sich vom Kohlenstoff, dem Elemente, das in allen organischen Substanzen enthalten ist, ableitet, so ist sie eine organische Säure.

Ihre Bildung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$O = C = O + H_2O \rightarrow O = C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH. \end{matrix}$$

Von dieser Säure, die in dem sog. Sodawasser und im Quellwasser vorhanden ist, denkt man sich alle anderen und höheren organischen Säuren abgeleitet. Indem an Stelle von einem Hydroxyl (OH) zunächst Wasserstoff (H) tritt, hat man

$$O = C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH, \end{matrix}$$

die einfachste organische Säure, die Ameisensäure. Tritt an Stelle des Wasserstoffes ein einwertiger Rest eines Kohlenwasserstoffes, z. B. des Sumpfgases $CH_4 - H = CH_3$ (man nennt ihn Methyl), so entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O = C - OH, \end{matrix}$$

Methylameisensäure oder Essigsäure. Tritt an Stelle des Wasserstoffes der Rest $CH_3 . CH_2 . CH_2$ —, so entsteht eine weitere organische Säure, Buttersäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O : C\,OH, \end{matrix}$$

welche beim Ranzigwerden der Butter entsteht und ihr den üblen Geruch und Geschmack mitteilt.

Jede organische Säure enthält die Atomgruppe

$$O = \overset{IV}{C} - OH$$
$$\quad |$$

die man Karboxyl (organisches Säureradikal) nennt. Sie ist, da sie den Hauptteil des Moleküles des Kohlensäurehydrates bildet, der Träger der sauren Eigenschaften all dieser Säuren. Ersetzt man in denselben, ähnlich wie in den anorganischen Säuren, den Wasserstoff der Karboxylgruppe durch Metalle, so entstehen die Salze der organischen Säuren, z. B.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ O : C - ONa \end{array}$$

essigsaures Natron.

Während den organischen Säuren die Atomgruppe

$$\begin{array}{c} | \\ O = C - OH \end{array}$$

gemeinsam ist, kommen in allen Alkoholen, um die es sich hier handelt, die Gruppen

$$\begin{array}{c} | \\ H_2 = C - OH \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \diagdown\diagup \\ H - C - OH \end{array}$$

vor, die Alkoholradikale. Sie sind die Träger der Haupteigenschaften der Alkohole. Kommt nun ein Alkohol unter geeigneten Umständen mit einer organischen Säure zusammen, so reagieren beide unter Wasseraustritt chemisch aufeinander und es entsteht eine den Salzen der organischen Säuren mit Metallen ähnliche Verbindung, die man Ester nennt. Bezeichnet man mit R einen beliebigen Kohlenwasserstoffrest (Methyl, Äthyl usw.), so haben wir:

$$\begin{array}{ccccc} R\ ^{1)} & & R & & R \qquad\quad R \\ | & & | & = & | \qquad\quad | \\ H_2 = C - OH & + HO & C = O & & H_2 = C - O - C = O + H_2O \\ \text{Alkohol} & + & \text{Säure} & & \text{Ester} \ + \ \text{Wasser.} \end{array}$$

Solche Ester sind in der Praxis bekannt, z. B. der angenehm riechende Essigester (fälschlich Essigäther genannt), der als Anästhetikum dient, dann die bekannten Fruchtester, die zur Herstellung der künstlichen Fruchtsäfte und Fruchtbonbons verwendet werden. Diese Ester sind Verbindungen einfacher Alkohole wie des Weingeistes (Äthylalkohol), des Fuselöles oder Amylalkoholes mit Säuren wie Essigsäure, Buttersäure usw.

[1]) Durch gelinde Oxydation von Alkoholen wie Holzgeist, Weingeist usw. erhält man Verbindungen, die man Aldehyde nennt. Dieselben treten u. a. auch bei der Oxydation von Terpentinöl und trocknenden fetten Ölen als Spaltungsprodukte auf. Durch kräftige Oxydation erhält man aus den Alkoholen die organischen Säuren. So z. B. aus Weingeist die Essigsäure (Essigfabrikation).

Die in der Natur vorkommenden Fette sind nun nichts anderes als Ester und zwar solche der höheren Fettsäuren, d. h. solcher mit beträchtlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie *Ölsäure* $C_{16}H_{32}O_2$, *Palmitinsäure* $C_{16}H_{34}O_2$, *Stearinsäure* $C_{18}H_{36}O_2$ usw. mit einem komplizierten Alkohol, dem *Glyzerin* oder *Ölsüß*. Diese Verbindung wurde im J. 1779 von *Scheele* als Nebenprodukt bei der Herstellung von Bleipflaster erhalten. Seine Entstehung bei der Spaltung von Fetten und fetten Ölen und seine Eigenschaften wurden erst von *Chevreuil*, *Pelouze* und *Berthelot* genauer studiert. Das Glyzerin ist im reinen Zustande eine farblose dickflüssige, in Wasser leicht lösliche und intensiv süß schmeckende, stark wasseranziehende Flüssigkeit. Aus letzterem Grunde wurde es als Zusatz zu feinen Aquarellfarben im J. 1856 von *Church* vorgeschlagen. Es macht auch Leim und Eiweiß geschmeidig, dient bei der Herstellung der Kopiertinten und zum Feuchthalten des Modelliertones. Das Glyzerin hat die Bruttoformel $C_3H_8O_3$ und die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} H_2C - OH \\ \quad | \\ \;HC - OH \\ \quad | \\ H_2C - OH. \end{array}$$

Aus derselben ist ersichtlich, daß es das Alkoholradikal dreimal enthält; man nennt es daher einen *dreiwertigen Alkohol*. Es kann sich also nicht nur wie der Äthylalkohol usw. mit *einem*, sondern mit *drei* Molekülen einer Fettsäure zu einem *dreifachen* Ester verbinden, nämlich:

$$\begin{array}{lcl} \qquad\qquad\qquad\quad R & & \qquad\qquad\qquad R \\ H_2C - OH + HO - \dot{C} = O & & H_2C - O - \dot{C} = O \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\; R & & \quad | \qquad\qquad\quad R \\ \;HC - OH + HO - \dot{C} = O & \rightarrow & \;HC - O - \dot{C} = O \\ \quad | & & \quad | \\ H_2C - OH + HO - C = O & & H_2C - O - C = O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \dot{R} & & \qquad\qquad\qquad \dot{R} \end{array}$$

1 Mol. Glyzerin + 3 Mol.Fettsäure. → 1 Mol. Triglyzerid oder Fett.

Solche dreifache Ester des Glyzerins nennt man *Triglyzeride*.

Alle natürlichen Fette und fetten Öle enthalten solche Triglyzeride. Sie finden sich fertig gebildet im Pflanzen- und Tierkörper und bilden deren Ausscheidungs- bezw. Reservestoffe.

Die *fetten Öle* unterscheiden sich auch in physikalischer Hinsicht ganz wesentlich von den *ätherischen Ölen*. Sie besitzen eine größere Dichte (ca. 0,90—0,94) und sind daher auch nicht so leichtflüssig wie diese. Demgemäß sind auch die Siedepunkte sehr hoch (meist über 300°) und es verdunsten die fetten Öle daher bei ge-

wöhnlicher Temperatur gar nicht und bringen daher auf Papier einen dauernden Fettflecken hervor. Sie sind zumeist in Alkohol sehr schwer löslich (Ausnahme Rizinusöl).

Verseifung und Seifen.

Alle Ester, also auch die fetten Öle und Fette, lassen sich verhältnismäßig leicht zerlegen in Säuren und Alkohole, aus deren Resten sie bestehen. Der Vorgang dieser *Spaltung* eines Fettes in Glyzerin einerseits und freie Fettsäure oder deren Salze andererseits wird *Verseifung* genannt, weil diese Art der Spaltung bei dem Verfahren der Seifensiederei aus den Fetten eintritt.

Die Verseifung vollzieht sich in der Weise, daß Wasser auf das fette Öl einwirkt und es unter Rückbildung der Fettsäuren und des Glyzerins aufspaltet.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad R \\ \qquad\quad \cdot \\ H_2C - O - C = O \\ \;| \qquad\quad R \\ \;| \qquad\quad \cdot \\ HC - O - C = O \\ \;| \qquad\quad R \\ \;| \qquad\quad \cdot \\ H_2C - O - C = O \end{array} + 3\,H_2O \rightarrow \begin{array}{l} H_2C - OH \\ \quad | \\ HC - OH \\ \quad | \\ H_2C - OH \end{array} + \left(\begin{array}{c} R \\ | \\ HO - C = OH \end{array} \right)_3$$

fettes Öl + Wasser = Glyzerin + freie Fettsäuren,

Solche chemische Vorgänge nennt man *Esterspaltungen* — technisch *Fettspaltung* oder *Verseifung* — oder allgemein *hydrolytische* Vorgänge.

Die älteste Methode der Verseifung ist die alte Seifensiederei, wobei die Fette und fetten Öle durch Kochen mit ätzenden Alkalien — Ätzkali — gespalten werden. Es entstehen hierbei die Kalisalze der gebildeten Fettsäuren neben Glyzerin. Wegen ihrer butterartigen Konsistenz nennt man diese *Seifen* bekanntlich *Schmierseifen*. Durch Umsetzung mit Kochsalz werden aus diesen die Natronseifen oder sog. *Kernseifen* erhalten. Diese beiden Arten von Seifen sind in Wasser löslich und bilden die Waschseifen des Handels. Versetzt man eine solche Seifenlösung mit Kalkwasser, so fällt ein Niederschlag der in Wasser unlöslichen *Kalkseife* aus. Man macht von dieser Eigenschaft der Kalkseifen in der Tüncherei Gebrauch, indem man frisch getünchte Wände mit Seifenlösung überzieht. Manche sog. unabwaschbaren Wandanstriche auf frischem Kalk enthalten als wirksamen Bestandteil Seifenlösung. Im modernen Stukkolustro werden ebenfalls Seifenlösungen verwendet. Wird die Verseifung der Fette oder Öle mit Bleioxyden statt mit Alkalilaugen vorgenommen, so entstehen die in Wasser unlöslichen *Bleiseifen*, die unter dem Namen *Bleipflaster* bekannt sind (vgl. Bleiverseifung des Bleiweisses in Öl). Die Theorie des Verseifungsprozesses rührt von dem französischen Chemiker *Chevreuil* her (1817). Im J. 1831 wurde

von Milly die Verseifung mit Ätzkalk eingeführt. Dieser Chemiker fand später, daß die Verseifung der Fette bei Anwendung von Druck (ca. 10 Atm.) sich rascher vollzieht (Autoklavenverseifung). Es dient hier ein geringer Zusatz (2—4%) von Kalk zur Einleitung der Spaltung. Später wurde von V. Schmidt die Verseifung mittels Schwefelsäure eingeführt. Die neuesten Methoden zur technischen Spaltung der Fette sind das Twitchel-Verfahren, wobei Benzolsulfosäure die Spaltung des mit Dampf gekochten Fettes einleitet, und das fermentative Verseifungsverfahren der Ver. Chemischen Werke in Charlottenburg (1902), wonach ein in den Rizinussamen enthaltenes Ferment bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder auch ohne dieselbe bei einer Temperatur von 40° die Spaltung vollzieht. Es ist ferner bekannt, daß gewisse Bakterien und Schimmelpilze fettspaltend wirken.

Natürliche Einteilung der fetten Öle.

Keines der zahlreichen Fette und Öle, weder des Pflanzen- noch des Tierreiches, ist ein chemisches Individuum, d. h. eine Einzelverbindung, ein einzelnes Glyzerid. Alle sind Gemische verschiedener Glyzeride in wechselnden Mengen. Hierauf beruhen hauptsächlich die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen fetten Öle. So sind z. B. die festen tierischen Fette wie Rindstalg, Schweinefett, Hammeltalg, Kuhbutter hauptsächlich Gemische der festen Triglyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure mit geringen Mengen des Glyzerides der Ölsäure, welches flüssig ist. Umgekehrt bestehen fette Öle wie Olivenöl usw. der Hauptsache nach aus dem Triglyzerid der Ölsäure mit geringen Beimengungen von Glyzeriden der Palmitin- und Stearinsäure.

Man unterscheidet nicht trocknende und trocknende fette Öle[1]). Die ersteren werden an der Luft ranzig, d. h. sie zersetzen sich von selbst, teilweise unter Abspaltung von Glyzerin und Bildung von niederen Fettsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Kapronsäure usw., welche den üblen Geruch der ranzig gewordenen Fette und Öle verursachen. In dünner Schichte ausgebreitet, trocknen diese Öle an der Luft nicht aus. Hierher gehören das Olivenöl, Mandelöl, Rizinusöl usw. Diese Öle sind also in der Ölmalerei nicht verwendbar. Im Gegensatze hierzu stehen die trocknenden fetten Öle, welche an der Luft zu einer elastischen Masse eintrocknen. Die Selbstzersetzung, welche auch diese Öle beim Lagern erleiden, ist relativ geringer als die der nicht trocknenden Öle und führt zu weniger stark riechenden Spaltungsprodukten. Daher bezeichnet man die trocknenden Öle auch als nicht ranzig werdende. Da jedoch auch bei diesen Ölen während der Lagerung das Auftreten eines vom ursprünglichen verschiedenen Geruches wahrgenommen wird, so kann man auch bei den trocknenden Ölen in bedingter Weise vom Ranzigwerden sprechen.

---

1) Die Eigenschaft gewisser fetter Öle an der Luft einzutrocknen war frühzeitig bekannt. Galenus (2. Jahrh. n. Chr.) erwähnt sie vom Lein- und Hanföl.

Zwischen diesen beiden Klassen von fetten Ölen stehen die halbtrocknenden. Da die Trockenöle häufig mit ihnen verschnitten werden, so ist es wichtig, auch diese kennen zu lernen. Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Vertretern der drei Klassen von fetten Ölen aus dem Pflanzen- und Tierreiche nach Lewkowitsch. Die technisch wichtigsten sind durch den Druck hervorgehoben:

1. Nichttrocknende:

Mandelöl, Erdnußöl (Arachisöl), Reisöl, Pistazienöl, Haselnußöl, Olivenöl, Rizinusöl, Lebertran, Walfischtran, Eieröl, Palmöl, Palmkernöl, Kokusnußfett.

2. Halbtrocknende:

Leindotteröl (deutsches Sesamöl), Sojabohnenöl, Maisöl, Baumwollsamenöl, (Kottonöl), Sesamöl (orientalisches), Lindenholzöl, Krotonöl, Paranußöl, Kohlsaatöl (Kolzaöl), Rapsöl (Rüböl).

3. Trocknende:

Leinöl, Tungöl, (japan. Holzöl), Lallemantiaöl, Kandlenußöl, Weißes Akazienöl, Zedernußöl, Hanföl, Walnußöl, Safranöl, Mohnöl, Nigeröl, Sonnenblumenöl, Kiefernsamenöl, Madiaöl.

Zur raschen Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Öle dient die Elaidinprobe von Poutet, die auf der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Öle beruht. Man schüttelt 10 g des zu prüfenden Öles mit 5 g Salpetersäure von 40° Bé und 1 g Quecksilber. Nach etwa 20 Minuten werden die nicht trocknenden Öle fest, die trocknenden nicht.

Nicht alle trocknenden fetten Öle sind in bezug auf die Trockendauer gleichwertig. In der Tabelle sind sie nach abnehmender Trockenfähigkeit geordnet. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten liegen in der verschiedenen

Zusammensetzung der trocknenden fetten Pflanzenöle.

Die trocknenden Öle sind, wie erwähnt, Gemische von festen und flüssigen Glyzeriden. Erstere sind nur in Mengen bis zu 15% enthalten[1]) und können nach Hertkorn und Lewkowitsch durch Ausfrieren größtenteils entfernt werden. Von den nicht trocknenden fetten Ölen unterscheiden sich die trocknenden durch geringeren Gehalt an dem Glyzeride der Oleinsäure oder Ölsäure. Das Olivenöl besteht hauptsächlich aus diesem. Es kommt ihm also eine Trockenwirkung nicht zu. Hauptbestandteile der trocknenden Öle und zugleich Träger ihrer Trockenwirkung sind die Glyzeride der Linol-, Linolen- und Isolinolensäure. Die Unterschiede in der Trockenfähigkeit der wichtigsten in der Maltechnik verwendeten trocknenden

[1]) Eine Ausnahme bildet das halbtrocknende Baumwollsamenöl, welches beträchtliche Mengen fester Glyzeride enthält und deshab im Winter halbfest erscheint.

fetten Öle müssen also in den wechselnden Gehalten an letztere begründet sein.

Nach Hazura u. a. unterscheiden sich z. B. Leinöl und Mohnöl bezüglich ihrer Bestandteile etwa in folgender Weise:

Zusammensetzung

des **Leinöles:**	beide sind Gemische der Glyzeride von	des **Mohnöles:**
	a) gesättigten Säuren:	
Isolierte Mengen an freien Säuren:		Isolierte Mengen an freien Säuren:
zusammen ca. 15 %	1. Palmitinsäure 2. Stearinsäure.	zusammen ca. 5 %.
	b. ungesättigten Säuren:	
ca. 5 %	3. Oleinsäure	ca. 30 %.
ca. 10 %	4. Linolsäure	ca. 60 %.
zusammen ca. 70 %	5. Linolensäure 6. Isolinolensäure.	zusammen ca. 5 %.

Leinöl und Mohnöl zeigen also die gleichen sechs Bestandteile, jedoch in verschiedenen Mengen. Ihre verschiedenen Trockenzeiten müssen also die Folge der ungleichen Gehalte an den Trägern der der Trockenwirkung sein. Ein fettes Öl wird um so kürzere Trockenzeit zeigen, je größer sein Gehalt an diesen Bestandteilen ist. Aus der Tabelle ist daher ersichtlich, warum das Leinöl rascher trocknet als das Mohnöl.

Theorie des natürlichen Trockenprozesses der trocknenden Pflanzenöle.

Der Vorgang des natürlichen Austrocknens dieser Öle ist noch nicht hinreichend aufgeklärt. Bekannt sind bisher die Hauptursachen des Trocknens, nämlich die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft durch diese Öle und ferner die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte des Trockenprozesses, die man mit dem Sammelnamen Linoxyn bezeichnet. Über den hierbei stattfindenden Reaktionsmechanismus bestehen zurzeit Hypothesen. Zum Verständnis der Schwierigkeit der Beantwortung der vorliegenden Frage wird zunächst darauf verwiesen, daß die trocknenden Öle, wie angeführt, Gemische und keine chemischen Einzelindividuen sind und ferner, daß beim Auftrocknen, soviel bis jetzt bekannt, drei Prozesse nebeneinander her gehen:

1. Sauerstoffaufnahme unter Bildung von trockenen Oxyverbindungen der Glyzeride (Trocknen). 2. Sauerstoffaufnahme unter teilweiser Spaltung der Öle, ähnlich dem Vorgange des Ranzigwerdens der nicht trocknenden Öle unter Auftreten von Aldehyden, Säuren usw. 3. Die Polymerisation, d. h. Verdickung der Öle ohne Sauerstoff-

aufnahme und die damit verbundene Abnahme des ungesättigten Charakters. Von diesen drei Vorgängen ist, soviel bisher bekannt, der erste überwiegend.

Mit der Untersuchung des Trockenprozesses der trocknenden Pflanzenöle haben sich seit Chevreuil viele Chemiker beschäftigt, von welchen hier u. a. Mulder, Benedikt, Ulzer, Bauer und Hazura, Lewkowitsch, Fahrion, Engler u. Weißberg und Genthe zu nennen sind. Daß beim Eintrocknen der trockenden Öle Sauerstoff chemisch gebunden wird, bewies Chevreuil indirekt, indem er zeigte, daß sie in einer Kohlensäureatmosphäre nicht trocknen. Daß ferner Art und Dauer des Trockenprozesses nicht ausschließlich den hier in Betracht kommenden freien Fettsäuren der trocknenden Öle zukommt, sondern hauptsächlich eine Eigenschaft der Glyzeride derselben sind, beweist der Umstand, daß diese Säuren im freien Zustande weder an der Luft so rasch trocken wie die betreffenden Öle selbst, noch im trockenen Zustande die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigen wie die eingetrockneten fetten Öle.

Der Prozeß des Trocknens der trocknenden fetten Öle kann durch Vergleich mit dem Vorgange des Verharzens und Trocknens des Terpentinöls und der übrigen trocknenden ätherischen Öle plausibel gemacht werden. Diese gehören, wie erwähnt wurde, in die Klasse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die wie fast alle ungesättigten chemischen Verbindungen durch Aufnahme von Elementen bis zur Sättigungsgrenze in beständige Verbindungen überzugehen suchen. Das Terpentinöl nimmt also aus der Luft Sauerstoff auf und geht hierdurch zuerst in das sogen. ozonisierte Terpentinöl und dann in eine allmählich trocken werdende harzartige Masse über.

Der augenfälligste Unterschied in dem Verhalten des Terpentinöles usw. einerseits und der fetten trocknenden Öle andererseits gegen den Luftsauerstoff ist der, daß bei ersterem der Trockenprozeß kein vollständiger ist, da diese Öle während desselben größtenteils verdunsten, während die fetten Öle infolge ihrer hohen Siedepunkte (über 300^{0}) bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht verdunsten und daher den Luftsauerstoff ausgiebiger zu absorbieren vermögen als ersteres. Andererseits sind die Produkte der Sauerstoffaufnahme in beiden Fällen physikalisch und chemisch von einander verschieden und endlich ist die Sauerstoffaufnahme bei den trocknenden Ölen eine langsamere als bei den meisten ätherischen Ölen der Terpenklasse.

Man kommt also infolge der Ähnlichkeit der beiderseitigen Prozesse zu der Annahme, daß sie gleiche Ursachen haben, d. h. daß auch die trocknenden fetten Öle ungesättigte Verbindungen enthalten, bezw. daß gerade die Glyzeride der Linol-, Linolen- und Isolinolensäure solche sein müssen, da sie, wie erwiesen, die Träger der Trockenfähigkeit dieser Öle sind. Daß dies der Fall ist, zeigt die Betrachtung der Formeln der folgenden in den trocknenden Ölen als Glyzeride vorhandenen Fettsäuren:

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$
Oleinsäure (Ölsäure) $C_{18}H_{34}O_2$ Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$
Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$.

Der Vergleich dieser sämtlich 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Säuren ergibt, daß ihre Wasserstoffgehalte von der Stearinsäure an abnehmen. Da, wie bekannt, auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe weniger Wasserstoff enthalten als die gesättigten, so müssen obige Säuren mit Ausnahme der Stearinsäure ungesättigt sein. Da Linolen- und Isolinolensäure am wenigsten Wasserstoff enthalten, so sind sie am stärksten ungesättigt und es müssen daher ihre Glyzeride am stärksten trocknend sein. Der hohe Gehalt des Leinöles an diesen (ca. 70 %) erklärt also seine kurze Trockenzeit.

Es wurde schon erwähnt, daß das Glyzerid der Ölsäure nicht trocknend ist, obwohl diese Säure zu den ungesättigten gehört. Das Wesen der trocknenden fetten Öle besteht also nicht in einem Gehalte an Glyzeriden ungesättigter höherer Fettsäuren überhaupt, sondern in dem Vorherrschen der Glyzeride stark, oder in wissenschaftlicher Sprache ausgedrückt, *mehrfach ungesättigter Säuren*, nämlich der *doppeltungesättigten* Linol- und der *dreifach ungesättigten* Linolen- und Isolinolinsäure, welchen nach *Baruch*, *Shukoff* und *Schestakoff* wahrscheinlich folgende Formelbilder zukommen:

$$CH_3 - (CH_2)_7 - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - (CH_2)_7 - COOH$$

Oleinsäure.

$$CH_3 - (CH_2)_6 - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - (CH_2)_6 - COOH$$

Linolsäure.

$$CH_3 - (CH_3)_5 - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - \overset{\nearrow\ \nwarrow}{HC - CH} - (CH_2)_5 - COOH$$

Linolen- und Isoslinolensäure.

Daß in den trocknenden Ölen tatsächlich ungesättigte Verbindungen vorhanden sind, kann experimentell in ähnlicher Weise wie beim Azetylen, Äthylen, Terpentinöl usw. gezeigt werden. Löst man Leinöl in Chloroform und setzt eine Jodlösung (*Hübls Lösung*) zu, so verschwindet die braune Farbe des Jodes fast sofort. Es wird also hier chemisch gebunden wie von Azetylen, Äthylen usw. und es entsteht jodiertes Leinöl. Ebenso wird Brom absorbiert (vgl. die Hexabromidmethode). Die bromierten und jodierten fetten Öle finden medizinische Verwendung unter den Namen Bromipin, Jodipin.

Es ist aus obigem ersichtlich, daß beim Trocknen der trocknenden fetten Öle auch die Sauerstoffaufnahme an den Stellen ungesättigter Bindung erfolgen muß.

Die beim Trockenprozesse der trocknenden fetten Öle entstehenden sauerstoffreicheren Verbindungen bezw. der Vorgang ihrer Bildung sind seit langer Zeit Gegenstand intensiver Forschung gewesen, ohne daß indes hierüber schon völlige Klarheit herrschte. Durch neueste Forschungen von *Harries* ist nachgewiesen, daß die ungesättigten

Säuren der fetten Öle Sauerstoff besonders leicht in Form von Ozon aufnehmen. Die so entstehenden *Ozonide* genannten labilen, teilweise sogar explosiblen Verbindungen entstehen in der Weise, daß an jeder Stelle ungesättigter Kohlenstoffbindung zwei Atome Sauerstoff in der vierwertig gedachten Ozonform aufgenommen werden, z. B.:

```
  —C—C—                  —C———C—
H╱ ↘ ↙ ╲H  + 3O =      H╱|     | ╲H
                          O———O
                           ╲ ╱
                            O
```

Molinari und *Fenaroli* zeigten dann im Jahre 1906, daß die ungesättigten Fettsäuren und Öle ganz allgemein ebensoviele Moleküle Ozon aufnehmen, als sie Doppelbindungen enthalten, und schlagen vor, die Bestimmung der *Ozonzahl* der fetten Öle, der von der Ozonaufnahme herrührenden Gewichtszunahme unter die analytischen Methoden zur Wertbestimmung der fetten Öle aufzunehmen. Einige Ozonzahlen sind:

	Ozonzahl berechnet:	gefunden:
Olivenöl	15,9	16
Rizinusöl	16,3	16,2
Maisöl	21,6	21,6
Leinöl	33,5	34.

Es scheint, daß auch bei dem natürlichen Trockenprozesse der fetten Öle derartige Ozonide oder *Superoxyde* die primären Einwirkungsprodukte des Sauerstoffes der Luft auf diese Öle sind. Dies geht daraus hervor, daß sog. *autoxydiertes* Leinöl die Superoxydreaktion (Jodausscheidung aus angesäuertem Jodkalium) ähnlich wie ozonisiertes Terpentinöl, wenn auch viel schwächer gibt. Dieser in labiler Bindung befindliche Sauerstoff scheint dann nach *Engler* und *Weißberg* als sog. *Katalysator*, d. h. als Überträger des Sauerstoffes an andere Stellen des Moleküles zu wirken. Man bezeichnet diesen Vorgang als *Autokatalyse* der Trockenöle. Das Endprodukt dieses Vorganges ist das *Linoxyn*. Nebenher geht wahrscheinlich unter der Einwirkung von Wasser auf die ursprünglichen Ozonide die Entstehung geringerer Mengen von aldehydartigen und sauren Verbindungen, welche den beim Trockenprozesse auftretenden Geruch verursachen.

Von Einfluß auf den Trockenprozeß ein und desselben Öles ist nach *Genthe* u. a. auch das Licht und zwar die Strahlen kurzer Wellenlänge (ultraviolette Strahlen; vgl. Uviolöle 23. Kap. Ziff. 3). Daher trocknen auch die mit hellen Pigmenten angeriebenen Öle im allgemeinen besser als die dunklen Ölfarben. Ferner ist die Feuchtigkeit (*Lippert*) und erhöhte Temperatur von günstigem Einflusse (Trocknen im Lackierofen). Außerdem ist die Art der Herstellung des Öles von wesentlichem Einflusse auf die Trockenzeit. Gepresste (geschlagene) Öle trocknen rascher als extrahierte, da durch die Lösungsmittel in das Öl auch nicht trocknende Bestandteile der Samen gelangen. (Vgl. u. Leinöl.)

Was die chemische Zusammensetzung des Linoxyns anlangt, so ist hierüber noch wenig bekannt. Es ist naturgemäß ein Gemenge verschiedener Stoffe, ebenso wie die trocknenden Öle selbst. Durch die Untersuchungen von Bauer und Hazura ist ermittelt, daß es Oxyglyzeride enthält, d. h. Verbindungen von Glyzerin mit Oxysäuren, welche sich von den ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle dadurch chemisch unterscheiden, daß sie an den Stellen der ursprünglichen ungesättigten Bindungen die Gruppe (OH) Hydroxyl enthalten. Eine ähnliche Klasse von Säuren kommt fertig gebildet im Rizinusöl vor. Ihre Glyzeride unterscheiden sich physikalisch von jenen der ungesättigten Säuren durch Unlöslichkeit in Petroleumdestillaten (Petroläther usw.). Die ursprünglich von Mulder vertretene Anschauung, daß beim Trocknen der Öle eine vollständige Spaltung in freie Fettsäuren und Glyzerin eintrete, ist als unrichtig erwiesen, da erstere durch Sauerstoffaufnahme nicht in der Weise trocknen wie die unverseiften Öle.

Praktisch wichtig sind die physikalischen Eigenschaften des Linoxyns in der Bilderhygiene geworden. Es löst sich in keinem der Lösungsmittel für fette Öle und wird durch Alkoholdämpfe nicht erweicht. Hierdurch unterscheidet es sich von den ausgetrockneten Essenzlacken wie Dammarlack und Mastix, welche darin quellbar sind. Das Regenerationsverfahren von Pettenkofer beruht auf diesen Unterschieden im Verhalten von Firnis- und Bildschichte bei Ölbildern. Setzt man ein solches Bild, dessen Firnis infolge der abwechselnden Einwirkung der Feuchtigkeit, Wärme, Kälte usw. blind geworden ist, Alkoholdämpfen aus, so wird dieser aufgequellt, wodurch die Risse verkleben und so die Durchsichtigkeit, der optische Zusammenhang der Firnisschichte wieder hergestellt wird. Die darunter liegende Bildschichte, das Linoxyn, bleibt hierbei unverändert. Man kann daher, wenn nötig, den erweichten Firnis abnehmen und durch einen neuen ersetzen. (Vgl. Regenerationsverfahren.)

Runzelbildung beim Eintrocknen der fetten Trockenöle.

Das Austrocknen der trocknenden fetten Öle beginnt von der Oberfläche her, da dort der Sauerstoff der Luft direkt einwirken kann, und schreitet langsam nach der Tiefe hin fort. Durch diese Art der Aufnahme von Sauerstoff entsteht zunächst an der Oberfläche des Öles eine Volumenvergrößerung. Wird ein solches Öl in mäßig dicker Schichte in einer Glasschale mit ebenem Boden ausgebreitet, so wird seine Oberfläche infolge dieser Aufnahme und da es wegen der eingetretenen Hautbildung an der Peripherie nicht genügend ausweichen kann, sich nach oben krümmen. Infolge der Elastizität findet sodann an anderen Stellen Einsinken statt; hierdurch kommt allmählich jene unregelmäßig wellenförmige Gestaltung der Oberfläche zustande, die man als Runzelbildung bezeichnet und die stets auf sehr pastos gemalten Bildern zu beobachten ist. Sie beginnt ca. 14 Tage bis 3 Wochen nach dem Auftrage, ist nicht bei allen fetten Trockenölen gleich stark und wahrscheinlich der Trocken-

fähigkeit bezw. Sauerstoffaufnahme des Öles, sowie der Dicke der Schicht direkt proportional. Leinöl und Hanföl runzeln am stärksten, Nußöl weniger; am wenigsten gebleichtes Mohnöl und Sonnenblumenöl. Es wird daher Mohnöl, obwohl es langsamer trocknet als Leinöl und da es außerdem im Dunkeln nicht so stark vergilbt wie dieses, hauptsächlich in der Kunstmalerei verwendet. (Über Nachteile der Verwendung des Mohnöles s. u. Riß- und Sprungbildung, 33. Kapitel.)

Das Forschen nach weiteren zurzeit noch unbekannten Ursachen der Runzelbildung der verschiedenen trocknenden fetten Öle, sowie das Suchen nach Mitteln zu ihrer Verhütung kann der Ölmalerei manchen Nutzen bringen. Hiermit hängt auch die Frage des Einflusses des Terpentinöles auf den Trockenprozeß dieser Öle zusammen. Die Möglichkeit, die Runzelbildung zu vermeiden, wäre u. a. gegeben, wenn es gelänge, das den fetten Ölen eigentümliche Trocknen von der Oberfläche nach der Tiefe in ein solches aus der Tiefe zu verwandeln. Da die Runzelbildung häufig die Vorstufe zur Rißbildung ist, so muß vor allzu dickem Auftrag der Ölfarbe in der Kunstmalerei gewarnt werden. Bemerkt sei ferner, daß man in der Lackiererei seit alten Zeiten die Erscheinung der Runzelbildung durch geeignete Maßnahmen sicher zu vermeiden weiß. Hierzu gehört vor allem dünner Auftrag der unteren Schichten, Anwendung von Mischungen von fettem Öl mit Terpentinöl (Halböl, magere Farbe) und die Einführung von Harzöllacken. Bekanntlich zeigen Harzlösungen die Erscheinung der Runzelbildung beim Auftrocknen nicht, da die Sauerstoffaufnahme bei ihnen minimal ist. Die Öllacke, welche Mischungen aus Harzen und fettem Firnis sind, zeigen daher Runzelbildung in weit geringerem Grade als die fetten Öl-Firnisse und zwar in um so geringerem, je weniger fettes Öl sie enthalten. Über die Anwendung dieser Eigenschaft in der Kunstmalerei s. u. Ölharzfarben 30. Kapitel und vgl. auch die Wirkung der Kopaivaöle auf die Runzelbildung dortselbst.

21. Kapitel.

Physikalische und chemische Analyse der trocknenden fetten Öle.

Zur Beurteilung des Handelswertes eines trocknenden Öles ist die Erbringung folgender analytischer Daten nötig:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.
2. Bestimmung der Viskosität (Flüssigkeitsgrad, auf Wasser als Einheit bezogen).
3. Bestimmung der Trockenfähigkeit (Sauerstoffaufnahme; nach Livache oder Weger).
4. Bestimmung der Maumenézahl (Temperaturerhöhung beim Mischen mit konz. Schwefelsäure).
5. Bestimmung der Säurezahl (Menge der freien Fettsäuren, die ein Trockenöl enthält).

6. Bestimmung der Verseifungszahl (Menge des zur Verseifung des Öles nötigen Alkalis).
7. Bestimmung des unverseifbaren Anteiles (alle Trockenöle enthalten geringe Mengen unverseifbarer Anteile).
8. Bestimmung der Jodzahl.
9. Prüfung auf Verfälschungen: a) Harzprobe nach Storch-Morawski. b) Untersuchung des Unverseifbaren. c) Besondere Prüfungen auf fremde fette Öle.

Neben diesen quantitativen Versuchen sind qualitative Prüfungen wie die der Farbe, des Geruches, der Klarheit des Öles usw. erforderlich.

1. Spezifisches Gewicht. Die trocknenden fetten Öle haben geringeres spezifisches Gewicht als Wasser (= 1). Die Leinöle sind mit Ausnahme des japanischen Holzöles die schwersten trocknenden fetten Öle [1]). Ihre Dichte variiert von 0,93—0,935. Die folgende Tabelle zeigt Leinöle verschiedener Herkunft mit abnehmender Dichte:

Holländisches	0,9352	Indisches (Kalkutta)	0,9321
Nordrussisches	0,9327	La Plata	0,9314
Baltisches	0,9325	Südrussisches	0,9314
Indisches (Bombay)	0,9324	Nordamerikanisches	0,9309.

(Benedikt-Ulzer.)

Hieraus ist ersichtlich, daß reines Leinöl irgendwelchen Ursprunges ein spezifisches Gewicht von mindestens 0,93 hat. Dagegen sind die spez. Gewichte einiger anderen event. als Zusätze zu Leinöl in Betracht kommenden Öle folgende:

Nußöl ca. 0,926; Hanföl ca. 0,925; Mohnöl ca. 0,924. Halbtrocknende Öle: Baumwollsamenöl (Kottonöl) ca. 0,923; Sesamöl ca. 0,922; Erdnußöl (Arachisöl) ca. 0,916; Rüböle ca. 0,915.

Die Dichten der als Verfälschungen der trocknenden fetten Öle etwa in Betracht kommenden unverseifbaren Öle (Kohlenwasserstoffe) sind:

Schwere Mineralöle	0,850—0,920
Harzöle	0,960—0,990
Teeröle	über 1,010.

Hiernach ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ein wichtiges Mittel, um Güte und Reinheit eines trocknenden fetten Öles zu beurteilen. Die Bestimmungen werden auf die vierte Dezimalstelle genau ausgeführt. Als Apparate dienen bestimmte Formen des Pyknometers.

2. Viskosität. Alle in der Malerei und Lackiererei in Betracht kommenden fetten Öle sind dickflüssiger als Wasser. Ein bestimmtes Volumen derselben braucht also zum Auslaufen aus ein und demselben Gefäß längere Zeit als ein gleiches Volumen Wasser. Die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufzeit des betr. Öles durch die des Wassers bei derselben Temperatur dividiert, nennt

[1]) Die Dichte des japanischen Holzöles (Ölfirnisbaumöles, Tungöles) beträgt 0,936—0,941.

man die spezifische Viskosität des Öles. Die Bestimmungen werden zumeist in dem Apparat von Engler ausgeführt (Viskosimeter). Für Wasser = 1 sind die Viskositäten verschiedener Öle bei 15° folgende:

Mohnöl 13,6; Nußöl 9,7; Leinöl 9,7; Hanföl 9,6.

Verfälschungen mit den leichtflüssigen Mineralölen zeigen sich zumeist schon im Viskosimeter an.

3. Trockenfähigkeit. Die Güte eines trocknenden Öles ist umgekehrt proportional der Zeit, innerhalb welcher es in dünner Schicht aufgestrichen klebefrei auftrocknet. Leinöl braucht hierzu 3—4 Tage; Mohnöl 5 Tage; Nußöl 5—6 Tage; Hanföl ca. 9 Tage. Die Bestimmung der Trockenzeit wird jetzt meist nach Weger[1]) vorgenommen, indem man das Öl auf Glasplatten in dünner Schicht aufträgt und bei möglichst gleichbleibender Temperatur (ca. 15°) am Lichte und vor Staub und Feuchtigkeit geschützt liegen läßt. Will man die hierbei stattfindende Sauerstoffaufnahme quantitativ ermitteln, so wägt man die Platten zu Beginn und im Verlaufe des Versuches. Die Sauerstoffaufnahme guter Leinöle beträgt in 3–4½ Tagen nach Weger 15,1—19,9%. Nach neuesten Versuchen von Genthe kann die Sauerstoffaufnahme des Leinöls bei erhöhter Temperatur bis zu 35% betragen. Am Ende dieser Zeit muß ein probehaltiges Leinöl klar, gleichmäßig und hart aufgetrocknet sein, d. h. beim Betupfen mit dem Finger sich wie eine reine Glasplatte anfühlen und darf bei längerer Berührung mit dem Handballen nicht klebrig werden (Nachkleben). Der Anhauch muß lange stehen bleiben.

4. Maumenézahl. Mischt man ein bestimmtes Volumen eines trocknenden Öles mit einer bestimmten Menge höchst konzentrierter, vorher auf ihren Siedepunkt erhitzter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter Schutz des Gefäßes gegen Wärmeableitung, so treten Temperaturerhöhungen ein, die proportional dem Grade der Ungesättigtheit des betr. Öles, d. h. der Trockenfähigkeit und Güte desselben sind. Leinöl gibt die höchste Temperatur 110—125°; Nußöl 101–103°; Hanföl 97°; Mohnöl 88°; Kottonöl 75–90°; Sesamöl 65°; Rüböl 55°; Erdnußöl 45—51° (Lewkowitsch). Man kann also mittels der Maumenéprobe sowohl die gebräuchlichsten trocknenden fetten Öle unterscheiden als auch größere Mengen von Zusätzen halb- und nichttrocknender Öle erkennen. Mineralöle geben natürlich keine Erhöhung der Temperatur. Es ist jedoch zu bemerken, daß Alter, Art der Gewinnung und Lagerung eines trocknenden fetten Öles von Einfluß auf den Ausfall dieser Probe sind.

5. Säurezahl. Jedes fette Öl enthält eine geringe Menge freier Fettsäuren, die von dem schon erwähnten natürlichen, beim Lagern eintretenden partiellen Verseifungsprozesse herrühren. Mit dem Alter nimmt die Menge dieser Säuren zu. Leinöl kann zwischen 2 und 10% freier Fettsäuren enthalten. Die gekochten Öle (Firnisse) haben naturgemäß eine größere Säurezahl, als die nicht ge-

[1]) Die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme nach Livache beruht auf der katalytischen Wirkung von feinverteiltem Blei. Diese Methode ist mit der technischen Methode von Weger nicht zu verwechseln.

kochten; man kann so auch das Alter eines Öles ungefähr erkennen. Die Ermittelung der Säurezahl geschieht, indem man zu dem in einem säurefreien Lösungsmittel gelösten Öle unter Zusatz eines Indikators solange Alkalilauge zufließen läßt, bis dieser das Ende der Reaktion, d. h. die vollständige Überführung der Fettsäuren in ihre Alkalisalze angibt.

6. Verseifungszahl[1], Köttstorferzahl. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die trocknenden fetten Öle von den Mineralölen (Petroleum) und vom Terpentinöl, welche Kohlenwasserstoffe sind, prinzipiell dadurch, daß sie sich beim Kochen mit Alkalilaugen in die Komponenten (Fettsäuren einerseits und Glyzerin andererseits) spalten lassen, d. h. verseifbar sind. Es enthalten jedoch alle natürlichen fetten Öle geringe Mengen organischer Verbindungen, die keine Ester (Glyzeride) sind und daher bei dem Verseifungsprozesse unverändert bleiben.

Der „unverseifbare Anteil" der Trockenöle besteht der Hauptsache nach aus Phytosterin und beträgt beim Leinöl 0,42 bis 1,1% (Lewkowitsch). Auch die anderen hier in Betracht kommenden Öle haben einen sich in diesen Grenzen bewegenden unverseifbaren Anteil. Ist dieser bei einem zu untersuchenden Öle wesentlich höher, so ist auf Verfälschung durch Mineralöle zu schließen. Eine solche Beimengung erniedrigt die Verseifungszahl des betr. Öles. Man versteht darunter die Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 g Öl notwendig sind. Leinöl hat die Verseifungszahl 189—195. Von allen Pflanzenölen hat das Rüböl die geringste Verseifungszahl: 170—179, da es einen unverseifbaren Anteil das Eruzin in größerer Menge enthält. Fällt die Verseifungszahl eines Trockenöles unter 180°, so ist daher auf Zusatz von Rüböl oder Mineralöl zu schließen.

7. Bestimmung des unverseifbaren Anteiles. Um diese Bestimmung auszuführen, extrahiert man nach Spitz und Hönig[1]) nach der Verseifung des Öles den unverseifbaren Anteil mit Petroläther v. Sdp. 80° und bestimmt nach dem Abdestillieren das Gewicht desselben. Genauer sind die Methoden der Extraktion der trockenen Seifen mit Äther oder Petroläther. Nach der Isolierung des unverseifbaren Anteiles ist die Natur desselben zu bestimmen. Näheres hierüber unter Nr. 9.

8. Bestimmung der Jodzahl. Die schon erwähnte Fähigkeit der trocknenden fetten Öle Jod aufzunehmen ist direkt ein Maß für ihre Trockenfähigkeit, denn die am schnellsten trocknenden Öle nehmen auch die größten Mengen Jod auf. Man erkennt also im allgemeinen die Güte eines trocknenden fetten Öles in bezug auf die Trockenfähigkeit an der Menge des aufgenommenen Jods.

Von dem Chemiker von Hübl wurde eine Methode ausgearbeitet, mittels welcher man den Grad der Ungesättigtheit eines trocknenden Öles direkt messen kann. Sie ist bekannt unter der Bezeichnung: Bestimmung der Jodzahl eines trocknenden

[1]) Vgl. die Modifikation von Schicht & Halpern. Chem.Ztg. 1907. S. 279.

Öles nach Hübl. Man versteht darunter die Menge Jod in Prozenten, welche das Öl aufnehmen kann. Das Leinöl hat von allen in der Maltechnik und Lackiererei verwendeten Ölen die höchste Jodzahl ca. 170 (bei der Bestimmung nach Hübl). Die Zahl 170 bezeichnet nur die unterste Grenze, bis zu der die Jodzahl eines Leinöles sinken kann, ohne daß auf Verfälschung oder sonstige Veränderung desselben geschlossen werden darf.

Die Jodzahlen ein und desselben Öles gehen indes mit dem Altern zurück. Auch die Art der Gewinnung und Behandlung drückt sich in der Höhe der Jodzahl aus. Daher ist ganz besonders darauf hinzuweisen, daß ein Leinöl, welches eine Jodzahl weit unter 170 besitzt, ohne Erbringung weiterer Belege keineswegs als verfälscht bezeichnet werden darf. Außerdem hat die Angabe der Jodzahl eines Öles ohne Nennung der Methode, nach welcher sie erhalten wurde, nur relativen Wert da die zurzeit verwendeten einzelnen Methoden nicht übereinstimmende Resultate liefern. So sind die Zahlen nach Wijß und Waller, Hanus usw. relativ höher als die von Hübl. Man wendet bei der Bestimmung der Jodzahl einen beträchtlichen Überschuß von Jod an und mißt diesen nach vollzogener Aufnahme des Jods zurück. Bei genauen Angaben über die Jodzahlbestimmung ist die Menge dieses Überschusses und die Dauer der Einwirkung anzugeben.

Jodzahlen einiger vegetabilischen fetten Öle nach verschiedenen Autoren[1]).

a) trocknende:

Leinöl	173—193.
Tungöl (japan. Holzöl, Ölfirnisbaumöl)	155—165.
Hanföl	140—154.
Walnußöl	143—148.
Mohnöl	134—143.
Sonnenblumenöl	129—135.

b) halbtrocknende:

Baumwollsamenöl (Kottonöl)	106—116.
Orient. Sesamöl	103—111.
Rüböl (Kolzaöl)	98—103.

c) nicht trocknende:

Mandelöl	94—98.
Erdnußöl (Arachisöl)	85—90.
Rizinusöl	83—87.
Olivenöl	78—88.

Da die Bestimmung der Jodzahl auf dem Vorhandensein von ungesättigten Kohlenstoffbindungen in den betr. Ölen beruht, so ist ersichtlich, daß man mittels derselben auch ätherische Öle von Terpencharakter, wie Terpentinöl, Kienöle, Lavendel-, Rosmarinöl, Kopaivaöle usw. charakterisieren kann. Neuerdings hat für diesen Zweck die Bestimmung der Bromzahl nach Vaubel Aufnahme gefunden.

[1]) Aus Lewkowitsch.

9. Prüfung auf Verfälschungen. Die hauptächlichsten Verfälschungen, die mit trocknenden Ölen vorgenommen werden, sind zweierlei Art: 1. Zusätze von Mineral- oder Harzölen, also nicht verseifbaren 2. von halb- oder nicht trocknenden fetten, also verseifbaren Ölen.

Das Vorhandensein einer Fälschung der ersten Art drückt sich zunächst in den bei den Bestimmungen 1—6 erhaltenen niedrigen Zahlen aus; sodann in der Erhöhung des unverseifbaren Anteiles. Zur Erkennung der Art der Fälschung isoliert man eine größere Menge des unverseifbaren Anteiles und bestimmt zunächst spez. Gewicht und Siedegrenzen. Unempfindlichkeit gegen Salpeterschwefelsäure, Jod und Brom gibt die Gegenwart von Mineralölen (Paraffinen, Petroleumdestillaten) an. Violette Fluoreszenz deutet auf Harzöl hin. Der Nachweis des letzteren geschieht mittels der Storch-Morawski-Liebermannschen Probe. Es ist zu bemerken, daß das Auftreten einer roten oder rotvioletten Färbung bei Vornahme dieser Probe mit dem ursprünglichen Öle speziell bei Firnissen unsicher ist, da diese auch von einer Beimengung von Resinaten (Resinatfirnis) herrühren kann. Harzöl gibt eine fast rein rote Färbung. Sicherheit über das Vorliegen einer Fälschung mit Harzöl gibt die Bestimmung des spez. Gewichtes des unverseifbaren Rückstandes und die Prüfung auf optisches Drehungsvermögen, da Harzöle stark rechts drehend sind, während fette Öle sich inaktiv verhalten. Sogen. „geblasene Harzöle", d. h. bei höherer Temperatur mit Sauertoff behandelte Harzöle besitzen Trockenfähigkeit und werden zur Herstellung von „Firnisersatz" verwendet. Doch kleben solche Firnisse nach.

Die zweite Art der mit Trockenölen vorgenommenen Verfälschungen ist jene mit halb- oder nicht trocknenden fetten Ölen. Diese sind viel schwerer nachzuweisen als die ersteren, da es zurzeit an exakten Methoden hierzu fehlt. Die Bestimmung des spez. Gewichtes und der Viskosität gibt in solchen Fällen geringe Anhaltshaltspunkte; bessere die der Trockenfähigkeit, der Maumené- und Jodzahl. Sie sind niedriger als die normalen. Die Verseifungszahl sinkt nur bei Anwesenheit von Rüböl unter die normale. Die Menge des unverseifbaren Anteiles erhöht sich in diesem Falle.

Als Zusätze dieser Art kommen bei Leinöl in Betracht: Hanföl, Leindotteröl. Kottonöl, (Baumwollsamenöl), Erdnußöl, (Arachisöl), Maisöl, Rüböl, Sesamöl (orientalisches) und Rizinusöl. Zum Nachweise einiger dieser Öle dienen u. a. Farbenreaktionen und sonstige spezifische Eigenschaften derselben. Von ersteren ist die Becchische Reaktion auf Kottonöl unsicher, da extrahierte Leinöle und Olivenöle dieselbe ebenfalls geben (Lewkowitsch). Sicher wird das Kottonöl mittels der Halphenschen Reaktion erkannt (Rotfärbung beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel im Wasserbade); hiernach wird ein Zusatz von 1 % Kottonöl im Leinöl noch erkannt[1]). Die Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl (Rotfärbung mit Furfurol und konz. Salzsäure) ist nach neueren Unter-

[1]) Durch Ausschütteln mit Salzsäure kann Baumwollsamenöl von dem die Halphensche Reaktion gebenden Körper befreit werden.

suchungen nicht so sicher als die Soltsiensche mittels Zinnchlorür[1]). Da das Arachisöl (Erdnußöl) meist in denselben Fabriken hergestellt wird, wie das Sesamöl, so kommen Verunreinigungen des ersteren mit letzterem häufig vor. Es geben daher Erdnußöle vielfach die Baudouinsche Reaktion (Lewkowitsch). Das Arachisöl enthält ca. 5% einer in anderen fetten Ölen nicht vorkommenden Säure, der Arachissäure, in Form des Glyzerides (Schmelzpunkt 71—72°) und kann hierdurch erkannt werden (Renard, Tortelli und Ruggeri, Archbutt).

Das Rizinusöl, welches schon den Ägyptern bekannt war und häufig als Verschnittmittel dient, aber in der Herstellung von Lacken, Malgründen usw. eine gewisse Rolle spielt, gehört zu den nicht trocknenden Ölen und unterscheidet sich von allen übrigen fetten Ölen ganz wesentlich und zwar sowohl in physikalischer als chemischer Hinsicht. Es ist fast farblos, besitzt die größte Viskosität (Dickflüssigkeit) und das höchste spez. Gewicht (0,94—0,96). Außerdem ist es im Gegensatze zu allen anderen fetten Ölen in kaltem absol. Alkohol in allen Verhältnissen löslich und wird umgekehrt von den Lösungsmitteln für fette Öle, Petroläther, Petroleum und anderen Petroleumkohlenwasserstoffen wie Ligroin, Benzin gefällt. Ursache dieses bei fetten Ölen ganz abnormen Löslichkeitsverhältnisses ist der hohe Gehalt des Rizinusöles an Oxysäuren (Rizinolsäure). Es hat daher eine hohe Azetylzahl und kann auch hieran erkannt werden. Bei der trockenen Destillation liefert es unter Verseifung das Oenanthol und kann auch hierdurch nachgewiesen werden. Infolge seiner großen Viskosität und geringen Neigung ranzig zu werden, wird das Rizinusöl manchmal Malmitteln und Firnissen zugesetzt und auch bei der Herstellung von Malgründen (Friedlein) verwendet, um größere Elastizität zu geben. Es wäre hierbei zu berücksichtigen, daß ein zu großer Zusatz des in Alkohol löslichen Rizinusöles bei Malmitteln und Malgründen ev. Unzuträgliehkeiten beim Regenerieren derartiger Gemälde bringen kann.

Das Rüböl wurde früher durch den Schwefelgehalt, den es als Kruziferenöl aufweist, nachgewiesen. Nach Lewkowitsch ist diese Probe unsicher, da nur die heiß gepreßten Rüböle Schwefel enthalten. Außerdem enthalten alle durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnenen fetten Öle Schwefel in nicht unbeträchtlichen Mengen. Sichere Methoden zum Nachweise von Hanföl, Mohnöl und Leindotteröl bestehen zurzeit noch nicht.

Die von Cremer vorgeschlagene Methode zur Erkennung von Verfälschungen des Leinöles durch Ausfrieren besitzt keine allgemeine Anwendbarkeit, da sie nur die Anwesenheit größerer Mengen von Kottonöl anzeigt, welches von allen fetten Ölen am raschesten gefriert, wie die folgende Tabelle Cremers zeigt:

Kottonöl	erstarrt	bei	—2° C
Mohnöl	„	„	—18 bis —18,5°
Leinöl	„	„	—27 bis —27,5°
Nußöl	„	„	—27,5 bis —28°.

[1]) Nach Gerber ist auch diese Reaktion unsicher.

Da das Leinöl jedoch am meisten von allen fetten Ölen verschnitten wird, ist es wichtig, eine Methode zu besitzen, die, wenn auch nicht die Verfälschungen, wenigstens seine Reinheit unzweifelhaft dartut. In dieser Hinsicht leistet ausgezeichnete Dienste die sog. Hexabromidmethode von Hazura, Hehner, Mitschell und Lewkowitsch. Sie beruht auf der Einwirkung von Brom auf die Glyzeride der Linolen- und Isolinolensäure. Reines, nicht zu altes Leinöl liefert ca. 30% weiße kristallinische Hexabromide. Mohnöl, Nußöl, Kottonöl usw. liefern keine festen Bromglyzeride. Hanföl nur eine geringe Menge. Sinkt die Ausbeute unter 20%, so kann man mit Sicherheit auf Beimengungen schließen[1]). Nach Lewkowitsch nimmt man diese Probe am besten mit den durch Verseifung des Leinöles erhaltenen freien Säuren vor. Die so erhaltenen freien Hexabromide schmelzen bei 181—182° ohne Zersetzung.

Trane. Diese häufig als Verschnittmittel bei den trocknenden Ölen vorkommenden tierischen Öle gehören wie diese in die Klasse der Glyzeride. Sie enthalten ebenfalls ungesättigte Säuren, wie aus ihren relativ hohen Jodzahlen hervorgeht. Doch sind sie nicht mit Linolen- und Isolinolensäure identisch, da diese Öle nicht trocknen. Sie werden an ihrem charakteristischen Geruch erkannt und außerdem an der Eigenschaft der Hexabromide ihrer ungesättigten Säuren (ca. 20%) bei ca. 200° zu verkohlen. (Unterschied von den Hexabromiden des Leinöles; Lewkowitsch).

Neuerdings kommen „Leinölersatzmittel“ in den Handel, welcher der Bedeutung dieses Begriffes nicht entsprechen. Eines derselben ist eine Mischung aus Ölseife, Bernsteinlack, Sikkativ und Wasser, also eine Ölharzemulsion und demgemäß kein Ersatz für Leinöl. Ob es den technischen Effekt desselben hat, steht dahin. Jedenfalls dürften die damit hergestellten Anstriche matt auftrocknen.

22. Kapitel.

Die wichtigsten trocknenden fetten Öle.

1. Leinöl.

Dieses Öl wird aus den Samen des Leines, Flachses[2]) (Linum usitatissimum) durch Auspressen (Schlagen) oder durch Extrahieren gewonnen. Die Ausbeute an Öl hängt vom Ursprunge und der Erntezeit (Reife) der Samen ab und variiert auch mit dem Jahrgange. Sodann kommt auch die Art der Gewinnung durch kalte oder heiße Pressung oder Extraktion in Betracht. Die Ausbeute an Leinöl schwankt zwischen 32 und 36%. Das kalt geschlagene Öl ist goldgelb und klar, das heiß gepreßte braun und trübe von Verunreinigungen. Diese bestehen u. a. aus Wasser, Zucker, Schleimsubstanzen, Zellulose, Stärke, Ei-

---

[1]) Jedoch nur dann, wenn die Anwesenheit von Stand- oder Dickölen ausgeschlossen ist. (S. diese S. 329.)

[2]) Der Leinsamen des Handels ist häufig mit Raps- und Mohnsamen usw. verunreinigt und soll hievon vor dem Pressen durch Sieben befreit werden.

weiß, anorganischen Salzen, Phosphaten und Farbstoffen. Sie setzen sich beim Lagern des Öles zu Boden. Heiß gepreßte und noch mehr die extrahierten Öle enthalten wie erwähnt geringere oder größere Mengen von Leinkuchenfett, d. h. feste Glyzeride der Palmitin- und Stearinsäure, welche natürlich die Trockenfähigkeit des Öles vermindern und auch die Qualität des getrockneten Leinöles beeinträchtigen. Bei der Extraktion der Samen mit Schwefelkohlenstoff wird das Öl schwefelhaltig und nimmt einen üblen Geruch an. Man verwendet daher zur Extraktion jetzt meist Benzin. Für die Zwecke der Kunstmalerei ist es, wie aus obigem ersichtlich, weder zweckmäßig das Öl heiß zu pressen noch es zu extrahieren. Am besten wird hier die kalte Pressung unter mäßigem Druck angewendet. Die Güte des Leinöles wächst mit dem Alter bis zu einer gewissen Grenze (ca. 2 Jahre). Innerhalb dieser Zeit setzen sich alle Unreinigkeiten ab. Junge nicht gelagerte Öle haben die Eigenschaft, beim raschen Erhitzen auf 300° trübe zu werden (zu brechen), eine Erscheinung, die auf Wasserabscheidung und Gerinnung der Eiweißstoffe beruht. Solche Öle sind zur Firnisbereitung unbrauchbar. Der bekannte angenehme Geruch des reinen Leinöles entwickelt sich erst nach einiger Zeit und ist wahrscheinlich durch minimale Zersetzung desselben hervorgerufen. Frisches kalt geschlagenes Leinöl ist geruchlos. Als beste Leinsaat gelten die baltische und holländische; weniger gut sind die Kalkutta- und Bombaysaat, die auch vielfach mit fremden Samen verunreinigt ist.

Reinigung und Bleichung. Diese zwei Operationen bezwecken die Entfernung der Verunreinigungen des Leinöles, welche meist aus Schleimstoffen bestehen, und die Zerstörung des gelben Farbstoffes, welchen es enthält und der sich nicht ursprünglich im Öle selbst, sondern in den Samenhüllen befindet und beim Pressen und Extrahieren erst in dieses gelangt. Die betr. Methoden erzielen entweder einen dieser Effekte oder beide zusammen; sie teilen sich in physikalische und chemische. Durch Lagern am Lichte macht das Leinöl, wie auch andere Trockenöle, einen natürlichen Sedimentations- und Bleichungsprozeß durch, der schon hinreichende Resultate liefert, aber in vielen Fällen zu langdauernd erscheint. Es werden daher künstliche Methoden angewandt. Die Schleimbestandteile (Eiweißsubstanzen usw.) scheinen in den Ölen in Form von Suspensionen bezw. kolloidalen Lösungen vorhanden zu sein, und die Methoden zur Reinigung des Öles davon bezwecken die Überführung dieser Verunreinigungen in den koagulierten Zustand. Dies geschieht u. a. am unschädlichsten durch Schütteln mit Wasser, Stehenlassen und Ausfrieren oder Behandeln mit Schnee (Hauser) usw. Neuerdings wird hierzu auch die sog. Fullererde aus Florida angewandt, ein Tonerdesilikat in fein verteilter Form, welches die Verunreinigungen des Öles bei 70—120° niederschlägt. Hierbei findet gleichzeitig teilweise Bleichung statt. Diese Arten der Reinigung eignen sich besonders für in der Kunstmalerei zu verwendende Öle. Hier ist es außerdem zweckmäßig, die stets beim Lagern auftretenden geringen Mengen freier Fettsäuren durch Behandeln mit Soda wegzunehmen.

Die Bleichung der trocknenden Öle bezweckt die Zerstörung des in den Samenhüllen vorhandenen hochgelben bis braun- und grüngelben Farbstoffes. Von den kalt geschlagenen Ölen sind die Vorschläge (vgl. Hanföl) ärmer an Farbstoff als die Nachschläge. Heiß geschlagene und extrahierte Öle sind also stets dunkel gefärbt. Die einfachste, natürlichste und unschädlichste Bleiche ist die Sonnenbleiche. Frisch geschlagenes tief braungelbes Leinöl wird nach ca. 2 Monaten in der Sonne hellgoldgelb.

Fast farblose Öle werden auf diese Weise allerdings nicht erzielt. Diesem Zwecke dient daher das Weißkochen. Beim Erhitzen auf 200—240° wird nämlich der Farbstoff des Leinöles vollständig zerstört und derartig behandeltes Öl ist fast farblos. Gleichzeitig findet hierbei das sog. „Brechen", d. h. das Koagulieren der Eiweißstoffe durch die Hitze statt. Die abgeschiedenen Schleimstoffe werden filtriert. Als unschädliches Bleichmittel scheint neben der Sonnenbleiche und der durch Hitze bewirkten das Wasserstoffsuperoxyd dienen zu können. Die Methoden der chemischen Reinigung (Entschleimung) mit konz. Schwefelsäure oder Salzsäure, Chlor, Schwefliger Säure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure bezw. Salzsäure sind für die Zwecke der Künstlerölfarbenfabrikation nicht zu empfehlen, da tiefgreifende chemische Veränderungen der Öle eintreten und die Qualität nachteilig beeinflussen können. Es entstehen hierbei die sog. sulfurierten bezw. chlorierten Öle, welche Schwefelsäure bezw. Salzsäure abzuspalten imstande sind. Durch die Arbeiten von Genthe wurde man in neuester Zeit auf die Bleichwirkung des Quecksilberlichtes, d. h. des durch den Induktionsstrom leuchtend gemachten Quecksilberdampfes aufmerksam. Die hierauf gegründete technische Methode der Ölbleiche scheint zukunftsreich zu sein (vgl. auch unter Firnisse: Kap. 23, Ziff. 3). In jüngster Zeit wurde von K. Lüdecke das Benzoylsuperoxyd unter dem Namen Luzidol als Bleichungsmittel für fette Öle vorgeschlagen.

Verwendung und Eigenschaften. Das Leinöl findet wegen seiner alle anderen fetten Öle übertreffenden Trockenfähigkeit im Lackierer- und Anstreichergewerbe, weniger in der Kunstmalerei Verwendung. Es dient hauptsächlich zur Herstellung der gewerblichen Firnisse und Öllacke. Hierzu kann nur ein sorgfältig gelagertes, nicht junges, nicht brechendes und völlig geklärtes Leinöl dienen, das für die Zwecke der Öllackfabrikation verwendet Lackleinöl, oder kürzer Lacköl genannt wird. In der Kunstmalerei wird Leinöl nur ausnahmsweise als Firnis zum Abreiben sehr schlecht trocknender Pigmente, wie Asphalt, oder zum Mischen mit Mohnöl verwendet, da es die Eigenschaft hat, im Dunkeln stark zu vergilben. Nach Mulder beruht diese Erscheinung auf der Bildung roter Oxydationsprodukte der Glyzeride der Linolen- und Isolinolensäure. Bei Belichtung verschwindet diese Färbung allmählich, kehrt jedoch im Dunkeln wieder. Es ist bis jetzt nicht gelungen, diese störende Erscheinung beim Leinöl zu beseitigen. Beim Lagern eingetrockneter Schichten von Leinöl, Mohnöl und anderen trocknenden Ölen im

Dunkeln wurde wiederholt Wiedererweichen beobachtet; die Ursachen dieser Erscheinung sind noch nicht aufgeklärt.

Die dauernde Gelbfärbung, welche trocknende Öle wie auch Harze im Laufe der Zeit annehmen und die zum Teil den sogen. Gallerieton der alten Gemälde hervorruft, ist das Resultat der schon erwähnten tiefergehenden chemischen Veränderung des beim Trockenprozesse gebildeten Linoxyns, die mit Verlust an Wasserstoff und Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes desselben verbunden ist. Im Laufe der Zeit kommen diese chemischen Prozesse jedoch zum Stillstande und zwar um so rascher, je dünner der Farbenauftrag war. Daher ist pastose Malweise bei Ölbildern wissenschaftlich zu beanstanden.

Daß Ölanstriche im Freien im besten Falle nicht länger als einige Jahre halten können, beruht nach Pettenkofer der Hauptsache nach nicht wie das Vergilben auf einem chemischen, sondern auf einem physikalischen Vorgang, dem die Linoxynschichte und das Ölbindemittel überhaupt unterliegt. Er ist nahe verwandt mit dem Blindwerden und nachherigen Krepieren der Firnisse infolge des Verlustes des molekularen Zusammenhanges, der durch das öftere Naßwerden und Wiederauftrocknen der Farbschichte eingeleitet und fortgesetzt wird. Die auf diese Weise mürbe und brüchig gewordene Farbe fällt dann ab, ohne daß die Linoxynsubstanz chemisch weitgehend verändert oder gar verschwunden ist, wie dies Mulder annahm.

2. Mohnöl, Hanföl, Nußöl.

Das Mohnöl ist kalt geschlagen viel heller als Leinöl und wird durch Naturbleiche fast farblos erhalten. Es verändert die Farbe beim Trocknen im Dunklen nicht und wird daher, obwohl es langsamer trocknet als Leinöl, zumeist zur Herstellung der Ölfarben verwendet. Es ist hier zu berücksichtigen, daß in der Kunstmalerei bezüglich des Trocknens der Öle ganz andere Anforderungen gestellt werden als in der Lackiererei und Anstreicherei, da längeres Naßbleiben der Farben, um das Naß in Naß malen zu ermöglichen, häufig erwünscht ist. Auch das Hanföl, welches kalt geschlagen und als Vorschlag sehr hell ist, wird besonders in Rußland häufig zur Herstellung von Künstlerfarben verwendet. Der Nachschlag des Hanföles und heiß gepreßtes Hanföl sind grünlich gefärbt. Für feine Ölfarben wurde schon im Mittelalter (vgl. Die van Eycktechnik im 30. Kapitel) auch Nußöl verwendet, welches sehr hell ist und nicht stark gilbt. Es hat jedoch die unangenehme Eigenschaft, beim Trocknen leichter ranzig zu werden als die übrigen trocknenden Öle.

Von anderen besonders in der Lackfabrikation zur Verwendung vorgeschlagenen bezw. verwendeten trocknenden Ölen sind folgende zu nennen:

3. Das chinesische Holzöl, Ölfirnisbaumöl oder Tungöl[1]).

Dieses aus den Samen eines in China und Japan heimischen Baumes (Elaeococca vernicia) gepreßte Öl gehört zu den besten trocknenden fetten Ölen. Es unterscheidet sich von diesen in auffallender Weise und wird am raschesten an seinem durchdringenden, an tierische Fette erinnernden Geruch erkannt. In dünner Schichte trocknet es rascher als Leinöl, bildet aber dabei eine undurchsichtige, krystallinisch aussehende, wachsartige, stark runzelige und nicht elastische Haut; es ist daher im rohen Zustande nicht verwendbar. Dieses Undurchsichtigwerden des Holzöles wird nur durch das Licht verursacht und beruht nicht auf Sauerstoffaufnahme. Nach Wormann findet hierbei auch keine Polymerisation statt, da die Jodzahlen des belichteten Öles dieselben sind wie jene des nicht belichteten. Die Erscheinung ist in der Zusammensetzung des Holzöles begründet. Es besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Eläomargarinsäure und Ölsäure. Erstere hat die Zusammensetzung der Linolsäure und ist ein Isomeres derselben, d. h. sie hat eine andere Konstitution als diese und besitzt die Eigenschaft, im Lichte aus der flüssigen in eine feste kristallinische Modifikation überzugehen. Man nimmt daher an, daß die Undurchsichtigkeit des belichteten Holzöles auf diesem Übergang beruht. Eine weitere Eigentümlichkeit des Holzöles ist, durch Erhitzen über 250° in eine gelatinöse Masse überzugehen, welche in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist und keine Elastizität besitzt. Nach Lewkowitsch und Kronstein ist dieser Zustand ebenfalls nicht durch Sauerstoffaufnahme verursacht, sondern beruht nach Kitt u. a. auf Polymerisation. Der Polymerisation in der Hitze unterliegt auch das durch Licht fest gewordene Öl, während das Licht auf durch Hitze gelatinös gewordenes Holzöl nicht einwirkt (Normann, Chem. Ztg. 1907). Das spez. Gewicht des Holzöles ist höher als das des Leinöles (9,35—9,41). Dieses Öl hat ferner den höchsten Brechungexponenten von allen fetten Ölen (1,503) (Jenkins). Die Jodzahl ist 155—163. Beim Erhitzen mit Bleiglätte usw. gelatiniert es. Durch Jod und Brom in Chloroform gelöst, wird es fest.

Es ist erklärlich, daß das erwähnte Verhalten des Holzöles im Lichte und in der Hitze seine Verwendung und Überführung in Firnis sehr erschweren. Doch vermochte man diese Schwierigkeiten größenteils zu überwinden und es wird daher heutzutage in der Lackfabrikation vielfach verwendet. Die daraus hergestellten Lacke sollen an Glanz, Elastizität und Härte die besseren Harzlacke und sogar Kopallacke erreichen, da es bei geeigneter Präparation einen Teil der Eigenschaften der Harze aufweist und sie so teilweise ersetzt. Es ist wahrscheinlich, daß die Güte des präparierten Holzöles zum Teil auf seiner Neigung zur Polymerisation in der Hitze beruht. Da das Holzöl nur geringe Mengen von Glyzeriden der Linolensäure usw. enthält, so liefert es nur sehr niedrige Hexabromidzahlen

[1]) Nicht zu verwechseln mit dem ätherischen Öle aus Gurjunbalsam, welches auch Holzöl (Wood oil) genannt wird.

(ca. 2 %). In der Kunstmalerei hat das chinesische Holzöl bisher keine Verwendung gefunden.

4. Lallemantiaöl, Sonnenblumenöl, Kandlenußöl.

Das Lallemantinöl wird aus den Samen von Lallemantia iberica, einer zu den Labiaten gehörigen Pflanze gepreßt, die im Kaukasus einheimisch ist und wird von Rußland aus in den Handel gebracht. Es trocknet sehr gut, besonders wenn es einige Stunden auf 150° erhitzt wurde (Lewkowitsch), dient zur Herstellung von gewerblichen Firnissen und wurde auch zur Verwendung in der Kunstmalerei vorgeschlagen.

Das Sonnenblumenöl ist ein hellgelbes, langsam trocknendes Öl, das hauptsächlich in Rußland und Ungarn gepreßt wird und als Speiseöl sowie zur Firnisbereitung verwendet wird.

Das Kandlenußöl (Bankulnußöl) wird aus den Samen (Nüssen) von Aleurites moluccana, eines auf den Südseeinseln heimischen Baumes, gepreßt und ist kalt geschlagen farblos oder schwach gelblich. Es trocknet weniger rasch als Leinöl und wird zumeist als Brennöl verwendet. Nach Lewkowitsch, de Negri und Fendler kann es als Leinölsurrogat bei der Herstellung von Firnissen und Lacken dienen. Als Firnis soll es rascher trocknen als Leinölfirnis. Bekanntlich schlug der Maler Frz. G. Cremer das Kandlenußöl zur Verwendung in der Kunstmalerei vor und nimmt an, daß die Van Eyck sich desselben zur Herstellung ihres Firnisses bedient haben. Als Vorzüge dieses Öles werden genannt die helle Farbe, das Fehlen des Vergilbens und das Auftrocknen ohne Runzelbildung.

23. Kapitel.

Die Firnisse.

Ähnliche Mißstände wie die bezüglich der Nomenklatur der Farbstoffe erwähnten finden sich, wie schon im 14. Kapitel kurz ausgeführt worden ist, auch auf dem Gebiete der Bindemittel. Sie sind wie erstere zumeist sehr alten Ursprunges und haben sich historisch entwickelt. Sehr interessant ist in dieser Hinsicht der Name Firnis. Er hat sich im Laufe der Jahrhunderte von einer eindeutigen Substanzbezeichnung zuerst in eine Qualitätsbezeichnung und später in einen Sammelnamen für eine große Klasse einzelner Fabrikate verwandelt und dabei außerdem noch die ursprüngliche Bedeutung vollständig gewechselt.

Unter Firnis im technischen Sinne versteht man heutzutage ein entweder nach alter Methode bei höherer Temperatur (200—260°) durch Zusatz von anorganischen Trockenmitteln, Sikkativen, oder durch gelindes Erhitzen bezw. bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusatz von organischen sog. Firnispräparaten derart verändertes vegetabilisches trocknendes Öl, daß es in dünner Schichte ausge-

breitet in weniger als 24 Stunden klebefrei auftrocknet. Die Trockenzeit des Leinöles von 3—4 Tagen ist für gewerbliche Zwecke zu langdauernd; man verlangt heutzutage bei gewerblichen Firnissen für Lackiererei usw. klebefreies Auftrocknen in 12, manchmal in 6 Stunden. Dies geschieht durch das Firniskochen, das wahrscheinlich schon im Altertum, sicher aber in der byzantinischen Zeit bekannt war.

Das Wort Firnis stammt nach Eastlake von βερονίκη (beronike) oder βερενίκη (berenike), der griechischen Bezeichnung für Bernstein neben Elektron. Es verwandelte sich im Laufe der Zeit in Verenice und Veronika (Lucca-Manuskript vom 8. Jahrh.), dann in der Genitivform zu verenicis, vernicis (Mappae clavicula), auch vernition, um dann bei Theophilus und anderen frühmittelalterlichen Schriftstellern in vernix, fornis, fernis und firniss gekürzt und verwandelt zu werden.

Hieraus geht hervor, daß der Begriff „Firnis“ im Mittelalter eine andere und engere Bedeutung hatte als jetzt. Man verstand darunter ein Bilderschutzmittel oder Farbenschutzmittel, welches Bernstein als wesentlichen Bestandteil enthielt. Die alten Rezepte über die Darstellung dieser „Firnisse“ beweisen übereinstimmend, daß alle derartigen Präparate Bernstein oder ein anderes Harz wie Sandarak, Mastix usw. enthielten. Sie waren Lösungen von Harzen in trocknenden Ölen.

Alle frühmittelalterlichen mit dem Namen Firnis bezeichneten Bindemittel sind daher im modernen Sinne nicht als Firnisse[1]), sondern als Öllacke zu bezeichnen, (s. diese). Die helleren im späteren Mittelalter verwendeten sog. Firnisse sind Essenzlacke, d. h. Lösungen von Harzen in Terpentinöl usw.

Die Firnisse im modernen Sinne teilt man nach Art der verwendeten Sikkative und des Herstellungsverfahrens ein in Blei- und Manganfirnisse, oder gekochte Firnisse — nach Lippert Oxydfirnisse genannt — und in sog. kaltbereitete Firnisse. Diese teilt man ein in Linoleat- und Resinatfirnisse.

Eine weitere Einteilung der Firnisse ergibt sich nach dem verwendeten trocknenden Öle. Man spricht also von Leinölfirnis, Mohnölfirnis, Hanfölfirnis usw. Ersterer kommt hauptsächlich in der Lackfabrikation, der Mohnölfirnis in der Künstlerfarbenfabrikation in Anwendung.

1. Blei- und Manganfirnisse.

Oxydfirnisse; alte Firniskocherei.

Es war frühzeitig bekannt, daß gewisse Stoffe den trocknenden Ölen beim Kochen größere Trockenfähigkeit verleihen. Unter diesen

[1]) Der älteste Firnis im modernen Sprachgebrauche war wohl das Rizinusöl (Oleum cicinum), von dem in der Mappae clavicula (12. Jahrh.) berichtet wird, daß es über Gemälde gestrichen wurde, um sie vor Beschädigung durch Nässe zu schützen. Vom Nußöl wird bei Aetius (6. Jahrh.) berichtet, daß es Vergoldungen und enkaustische Werke als Überzug schützt.

werden u. a. gepulverte Knochen, Galizenstein (Zinkvitriol) genannt, daneben auch Bleiweiß verwendet. So berichtet u. a. Theophilus, daß man Leinöl durch Kochen mit Cerussa zum Firnis machen kann. Im Mittelalter wurden hauptsächlich Massikot (Silberglätte) und Mennige zum Firniskochen verwendet, also Metalloxyde (daher der Name Oxydfirnisse), welche leicht Sauerstoff abgeben und, wie später genauer ausgeführt wird, diesen auf das Öl übertragen, wodurch das Trocknen beschleunigt wird.

Solche Firnisse enthalten geringe Mengen Blei aufgelöst; man nennt sie daher Bleifirnisse. Sie werden an der Schwarzfärbung erkannt, die beim Zusatze von Schwefelammon auftritt (Bildung von Schwefelblei). In neuerer Zeit sind die Bleifirnisse durch die Manganfirnisse (Manganöle) zum Teile verdrängt. Sie werden erhalten durch Kochen von Trockenölen mit Braunstein oder Manganborat. Diese Firnisse schwärzen sich nicht auf Zusatz von Schwefelammon und werden u. a. an der grünen Färbung erkannt, die ihre Asche beim Schmelzen mit Salpeter und Soda annimmt. (Bildung von mangansaurem Alkali). Diente Manganborat als Sikkativ, so enthält die Asche des Firnisses Borsäure. Man weist diese nach, indem man die Asche mit konz. Schwefelsäure und Alkohol gelinde erwärmt. Der hierdurch entstandene Borsäureäthylester färbt die nicht leuchtende Bunsenflamme intensiv grün.

Die Bleifirnisse haben hauptsächlich drei Nachteile: 1. Sie sind häufig dunkler als normale Manganfirnisse. Sie kommen daher schon aus diesem Grunde heutzutage, wo die Firnisse möglichst hellfarbig verlangt werden, weniger in Anwendung als normale Manganfirnisse. 2. Werden Bleifirnisse von Schwefelwasserstoff und Schwefelammon gebräunt bezw. geschwärzt. Es soll jedoch dieser Erscheinung bei normalen Bleifirnissen wenigstens in der Kunstmalerei ebensowenig allzugroße Bedeutung beigelegt werden, wie dem Braunwerden von Bleiweiß durch diese Reagentien. Vollkommen trockene normale Bleifirnisse, d. h. solche mit normalem Bleigehalte, sind, wie Versuche ergaben, fast unempfindlich gegen Schwefelwasserstoffgas. Sehr stark bleihaltige frische durch dieses Gas gebräunte Firnisse wurden auf Glastafeln nach zweitägigem Belichten wieder farblos, zeigten jedoch dann eine geringe Trübung von dem durch die Oxydation des Schwefelbleies gebildeten weißen schwefelsauren Blei (Mühlhauser Weiß). Auf Leinwand hält sich diese Bräunung des bleihaltigen Firnisses natürlich länger als auf Glasplatten, verschwindet aber nach einigen Wochen oder rasch durch Betupfen mit Wasserstoffsuperoxyd. Es würden also mit sehr stark bleihaltigem Firnis gemalte Bilder durch Schwefelwasserstoffgas für einige Zeit einen bräunlichen Ton annehmen und dann durch Bildung von schwefelsaurem Blei zwar wieder hell, aber schleirig werden können. Daß die unter diesen Umständen entstandene Bräunung unter normalen Verhältnissen, d. h. wenn das Bild nicht etwa in diesem Zustande im Dunkeln belassen oder gefirnißt wurde, dauernd sein und etwa allein den sog. Gallerieton alter Bilder verursachen könne, muß als ausgeschlossen betrachtet werden. Dagegen beeinträchtigt 3. zu hoher Bleige-

halt die Haltbarkeit eines Firnisses besonders im Freien in beträchtlichem Maße, da die in ihm enthaltenen Bleiseifen an der Luft durch Wasseraufnahme rascher mürbe und trüb von ausgeschiedenen Leinölsäuren werden als natürlich eingetrocknetes Leinöl (Täuber). Außerdem gibt das zu rasche Trocknen solcher Firnisse auf Bildern Anlaß zu Zerrungen der unterliegenden Schichten, wodurch Risse und Sprünge auftreten können.

Berücksichtigt man nun einerseits, daß ein normaler Bleifirnis nicht über 0,4% Blei enthält — (Täuber empfiehlt die Anwendung von weniger als 0,5% Sikkativ, wogegen Petrow 1½% noch als als zulässig erachtet) —, daß also alle oben erwähnten Schäden durch einen solchen Firnis nur in sehr geringem Umfange auftreten können, und andererseits, daß fast alle Firnisse des Mittelalters Bleifirnisse waren, so kommt man auch in Rücksicht des guten Erhaltungszustandes sehr vieler alter Ölgemälde zu dem Schlusse, daß ein normaler Bleifirnis für die Ölmalerei keine Gefahr bedeutet. Andés betrachtet indes auch Bleifirnisse mit normalem Gehalt an Blei in bezug auf Qualität den Manganfirnissen gegenüber als minderwertig, da sie nicht die Elastizität der letzteren erreichen. In ähnlichem Sinne spricht sich Church aus und empfiehlt daher das „Manganöl".

Ganz anders sind dagegen die seit geraumer Zeit in Verwendung befindlichen äußerst stark bleihaltigen sog. Sikkative und Malmittel, wie Siccativ de Courtrai usw., zu beurteilen. Bei diesen mit Blei übersättigten Firnissen, die im wesentlichen in Terpentinöl gelöste Bleiseifen der Leinölsäuren sind, kommen die drei erwähnten Schädlichkeiten voll zum Ausdrucke; sie werden daher in der Kunstmalerei am besten gemieden. (Näheres hierüber im Kapitel Sikkative und Malbutter.)

Bezüglich des Einflusses von normalen bleihaltigen Firnissen auf schwefelhaltige Pigmente gilt Ähnliches wie von der Einwirkung von blei- und schwefelhaltigen Pigmenten aufeinander. Die Gefahr des Eintretens von chemischer Wechselwirkung unter Bildung von Schwefelblei ist sehr gering. Aufstriche von Zinnober, Ultramarin, Kadmiumgelb orange, dunkel und sogar von dem im allgemeinen wenig beständigen Kadmiumgelb zitron haben sich seit 5 Jahren im Tone unverändert gehalten.

Die normalen Manganfirnisse enthalten nur 0,05—0,1% Manganoxyde und werden wegen ihrer helleren Farbe und Unempfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff zumeist in der Kunstmalerei verwendet. Es ist indessen anzuführen, daß Manganfirnisse mit höherem als normalem Mangangehalt und bei Anwendung zu hoher Temperatur bei der Herstellung relativ dunkler ausfallen können als entsprechende Bleifirnisse und daß solche an der Luft rascher braun werden als normale Bleifirnisse und daher für helle Farbstoffe nicht verwendbar sind. Die Ursache dieser Verdunkelung ist die Oxydation der betr. Manganseifen zu Verbindungen von höherem Sauerstoffgehalt ähnlich dem Braunstein. Man sucht heutzutage die Vor- und Nachteile der Blei- bezw. Manganfirnisse gegeneinander auszugleichen, indem man sogen. Bleimanganfirnisse verwendet (Lippert).

Chemische Vorgänge beim Firniskochen.

Wenn trocknende fette Pflanzenöle unter Anwendung von Trockenmitteln (Sikkativen) wie Bleioxyd, Mennige, Braunstein usw. erhitzt werden, so treten übelriechende Gase auf, die von einer partiellen Zersetzung (Verseifung) der Öle durch die Hitze herrühren. Es entstehen freie niedere Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Leinölsäuren) und andererseits Glyzerin, welch letzteres weiter in die wasserärmere Verbindung Akrolein übergeht. Von diesem rührt der üble Geruch nach verbranntem Fett her, der beim Firniskochen auftritt. Die entstandenen freien Fettsäuren lösen nun das Sikkativ (Bleioxyd oder Braunstein) auf unter Bildung von leinölsaurem Blei usw. Solche Salze nennt man Linoleate. Die von Mulder vertretene Ansicht, daß beim Firniskochen vollständige Spaltung der fetten Öle eintrete, wurde von Hazura widerlegt. Tatsächlich wird nur ein kleiner Teil des Öles verseift und ein mit Sikkativen bereiteter Firnis besteht demnach im wesentlichen aus denselben Glyzeriden wie das verwendete Trockenöl und enthält nur ca. 0,4 % Blei bezw. 0,05—0,10 % Mangan als Linoleate und außerdem eine gewisse Menge freier Fettsäuren, deren Vorhandensein nach Hertkorn das Trocknen ebenfalls beschleunigt. Zur Firnisbereitung für Lackiererei und Anstreicherei wird nur Leinöl, für Ölmalerei meist Mohnöl verwendet. Die Öle müssen gelagert sein.

2. Linoleat- und Resinatfirnisse.

Sogen. kaltbereitete Firnisse.

Die Wahrnehmung, daß ein mit Bleiglätte, Mennige, Braunstein, Manganborat usw. durch Kochung hergestellter Firnis dadurch entsteht, daß die Blei- und Mangansalze der Leinölsäuren gebildet werden, sich im heißen Öle lösen und dann das Trocknen des so erhaltenen Firnisses beschleunigen, führte in neuerer Zeit zu einer Vereinfachung in der Firnisfabrikation in der Weise, daß man in den erhitzten Ölen leinölsaures Blei bezw. Mangan (Firnispräparate) auflöste. Da diese Lösung schon bei etwa 100—180° stattfindet (Täuber), so sind die so hergestellten Firnisse heller als die gekochten und haben sich daher rasch eingeführt. Da die Firnispräparate ferner auch in Terpentinöl löslich sind, so stellt man durch Zusatz solcher Lösungen zu Leinöl auch auf kaltem Wege Firnisse her (Linoleat-Firnisse).

Die Eigenschaft, das Trocknen der trocknenden Öle zu beschleunigen, sollen auch die Salze der Harzsäuren des Kolophoniums mit Blei und Mangan besitzen. Man nennt sie Resinate (von resina = Harz) und die betr. Firnisse Resinatfirnisse. Es ist zu bemerken, daß nur den Kolophoniumsäuren die genannte Eigenschaft zugeschrieben wird. Die Frage, ob die auf sogen. kaltem Wege bereiteten Firnisse besser sind als die gekochten, kann noch nicht endgültig beantwortet werden. Im allgemeinen trocknen erstere langsamer als letztere. Nicht unwesentlich scheint zu sein, daß bei den

tatsächlich kalt hergestellten Firnissen das Moment der Aktivierung des Öles, welches durch die Kochung eintritt, wegfällt. Bekanntlich erhalten die Öle durch Erhitzen ohne Zusätze auf mäßige Temperaturen, event. unter Durchblasen von Luft schon bessere Trockenfähigkeit und Elastizität (Lippert), so daß zwar das Erhitzen der Öle zu gedachtem Zwecke nicht überflüssig erscheint, wohl aber das Kochen.

Bezüglich der Resinatfirnisse ist zu bemerken, daß nach Lippert den geringen Mengen von Resinaten, die sie enthalten, ein beschleunigender Einfluß auf die Trockendauer nicht zukommen soll. Oft enthalten jedoch diese Firnisse größere Mengen freien Harzes; dadurch werden sie zu schwachen Öllacken und trocknen dann naturgemäß schneller als die betr. unverschnittenen Firnisse. Es ist indessen hierbei der durch die Untersuchungen von Hazura, Schaal usw. erwiesenen Tatsache, daß Kolophonium schon bei gewöhnlicher Temperatur, kräftiger bei höherer Sauerstoff aufnimmt und in härtere Produkte übergeht, bezw. vielleicht sauerstoffübertragend wirken kann, nicht Rechnung getragen. Da indes größere Mengen von freiem Harz (Kolophon) das Klebrigwerden der Firnisse verursachen, so ist von der Verwendung derartiger Resinatfirnisse, besser Kompositionslacke, abzuraten.

Weitere neuere Forschungen auf dem Gebiete der Firnisbereitung beziehen sich auf die Frage der Wirkung der einzelnen Sikkative. So zieht bei Manganfirnissen Täuber das leinölsaure Mangan vor und erklärt das borsaure Mangan als nicht wirksam. Petrow gibt dem harzsauren Mangan den Vorzug vor dem leinölsauren; ebenso Rebs. Es ist lange bekannt, daß lange andauerndes Erhitzen von trocknenden fetten Ölen ohne jeden Zusatz von Sikkativ ebenfalls, wenn auch langsam trocknende und etwas dunkle, andererseits aber sehr haltbare, elastische und glänzende Firnisse liefert. Täuber empfiehlt daher solche Öle zur Verwendung in der Fabrikation der Tubenölfarben (vergl. Dicköle). Außerdem ist zu erwähnen, daß die Firnisse bei jahrelangem Lagern an Trockenkraft verlieren. Man nimmt an, daß Polymerisation die Ursache hiervon ist.

3. Firnisse ohne Trockenstoffe.

(Uviolöle.)

Die Mängel der mit Sikkativen hergestellten Firnisse gaben in neuerer Zeit den oben erwähnten Gedanken neue Nahrung. Die neuesten Versuche von Genthe über die Einwirkung des Quecksilberlichtes auf den Bleichungs- und Trocknungsprozeß des Leinöles usw. scheinen insoferne technische Bedeutung zu gewinnen, als nach Genthe auch mittels der Uviollampe behandelte trocknende Öle Firniseigenschaften annehmen und zwar in solcher Stärke, daß hierauf ein technisches Verfahren gegründet werden konnte, das in der Chemischen Fabrik Marienhütte in Langelsheim am Harz ausgeführt wird. Die betreffenden Firnisse sollen eine andere Art des Trocknens zeigen als alle alten Firnisse, indem sie aus der Tiefe

heraus auftrocknen und daher keine Hautbildung zeigen. Falls dies Tatsache ist, hat man es mit einer Erfindung von größter Tragweite zu tun[1]).

Die Vorgänge beim Trocknen der Firnisse

sind noch weniger genau bekannt als die des Trocknens der betr. Öle selbst. Die Wirkung der Trockenstoffe besteht, wie angenommen wird, in Beschleunigung des Trockenprozesses durch vermehrte Sauerstoffaufnahme an den Stellen mit doppelten Bindungen in den Ölen. Wie aber diese Beschleunigung zustande kommt, ist noch unbekannt. Die relative Langsamkeit des Trockenprozesses und die Tatsache, daß außerordentlich geringe Mengen der Trockenstoffe (0,01—0,5 %) genügen, um ihn durchzuführen, gaben Veranlassung, ihn als einen katalytischen zu betrachten. Hiernach sind die Linoleate und wahrscheinlich noch mehr die Resinate katalytische Substanzen, d. h. imstande, den Sauerstoff der Luft auf das Leinöl zu übertragen; sie unterstützen also seine natürliche Fähigkeit, selbst Sauerstoff aufzunehmen, in labiler Weise zu binden (Superoxydbildung), wieder abzugeben und an anderen Stellen seines Moleküles in anderer Weise wieder aufzunehmen, also selbst katalytische Wirkungen auszuüben, in wirksamer Weise. Wie dies geschieht, sucht man sich heutzutage in der Ozonidtheorie zu vergegenwärtigen. In welcher Weise die genannten Trockenstoffe hierbei mitwirken, ist noch unbekannt (s. w. u.). Man betrachtet neuerdings beide Prozesse getrennt und nennt die natürliche Sauerstoffaufnahme der Öle selbst Autokatalyse. Den Trockenstoffen gegenüber verhält sich nach diesen Anschauungen das Trockenöl als Akzeptor, d. h. als Empfänger des durch sie abgegebenen Sauerstoffes. Die Trockenstoffe selbst werden als Pseudokatalysatoren bezeichnet (Genthe).

Wie schon früher erwähnt, kennt man nur die Endprodukte dieser Vorgänge genauer und bezeichnet sie als Glyzeride der Oxylinol-, Oxylinolen- und Oxyisolinolensäure, die man als Ganzes unter dem Namen Linoxyn zusammenfaßt.

Neben diesen rein theoretischen Anschauungen über den Einfluß der Trockenstoffe auf den Trockenprozeß der Firnisse darf die Auffassung eines Praktikers der Firnisfabrikation nicht unerwähnt bleiben. Nach S. A. Fehr spielt bei der Firnisbereitung der Sauerstoff der mineralischen und organischen Trockenstoffe keine Rolle; es komme diesen nur die Wirkung der völligen Entschleimung des betr. Öles zu, wodurch ihre natürliche Fähigkeit, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, erhöht werde bezw. erst ungehindert zutage trete, da die im frisch gepreßten Öle vorhandenen Schleimsubstanzen dieselbe beeinträchtigen. Das Trocknen der Firnisse erfolge also lediglich durch Sauerstoffaufnahme der Öle selbst.

Diese Auffassung erscheint aus mehreren Gründen sehr be-

[1]) Nach meinen neuesten Beobachtungen ist die Runzelbildung bei den Uviolölen nicht vermieden.

achtenswert. Bedenkt man, daß außer den Oxyden des Bleies und Mangans bezw. deren Linoleaten und Resinaten auch metallisches Blei in fein verteiltem Zustande, also ein a priori sauerstoffreier Stoff firnisbildend wirkt, erinnert man sich ferner, daß im Mittelalter Stoffe wie Galizenstein (Zinkvitriol), gebrannte Knochen, Kalk usw. mit Erfolg zur Firnisbereitung verwendet wurden, also Stoffe, die überhaupt im gedachten Sinne katalytisch gar nicht zu wirken vermögen, da sie unter den hier obwaltenden Verhältnissen Sauerstoff weder aufnehmen noch abgeben; erwägt man außerdem, daß bei den neueren Methoden zur Entschleimung der trocknenden Öle mit Mitteln, die nur das Niederreißen der Schleimsubstanzen zu bewirken vermögen, wie Fullererde, stets eine gewisse Firniswirkung erzielt wird, und endlich, daß sogar bei Abwesenheit aller Trockenstoffe, d. h. nur durch Einwirkung von Luft oder Ozon Firniswirkung erzielt wird, so ist ersichtlich, daß es nicht der katalytischen Wirkung der Trockenstoffe allein bedarf, um Firnisse herzustellen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die neueste Art der Firnisbereitung durch Belichtung des Leinöles mittels chemisch wirkender ultravioletter Strahlen durch Quecksilberkathodenlicht (vgl. Uviolöle, in diesem Kapitel), wobei das Öl sich nur auf Kosten des Luftsauerstoffes aktivieren kann.

Betrachtet man rohe trocknende Öle als kolloidale Lösungen von fettem Öl und Eiweißstoffen, Kohlehydraten, anorganischen Salzen usw., bezw. als Suspensionen von wässerigen Lösungen der letzteren im Öle, so ist klar, daß sie ihre normale Trockenfähigkeit erst nach völliger Abscheidung dieser Verunreinigungen in höchstem Grade zeigen können, und besonders dann, wenn sie unter Einwirkung der Wärme oder Belichtung aktiver geworden sind, als sie es bei gewöhnlicher Temperatur zu sein pflegen. Es ist ferner noch nicht experimentell gezeigt, wie Linoleate und besonders Resinate von Blei und Mangan leicht Sauerstoff abgeben sollen, obwohl sie keine superoxydartigen Stoffe sind. Früher konnte man die Linoleate lediglich als die unwirksamen Nebenprodukte der Aktivierung der trocknenden Öle bei der alten Firniskocherei betrachten. Seit bekannt ist, daß auch Linoleate und Resinate, dem Öle in der Wärme zugesetzt, Firnisbildung bewirken, ist die Frage zu lösen, ob diese Stoffe für sich Sauerstoff aufnehmen und an das Leinöl abgeben können oder nicht, d. h. ob sie superoxydartig zu werden und zu wirken vermögen oder nicht. Im letzteren Falle käme auch ihnen nur eine entschleimende Wirkung zu.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Firnisforschung empfiehlt es sich vielleicht, nur die alten mineralischen Sikkative (Glätte, Mennige, Braunstein usw.) als Katalysatoren zu bezeichnen, die Linoleate und Resinate aber Pseudo- oder besser Kryptokatalysatoren zu benennen.

Beachtenswert ist ferner, daß, wie Versuche ergaben, die Resinate rascheres Trocknen bewirken als die Linoleate (vergl. Sauerstoffaufnahme des Kolophoniums). Daß endlich Unterschiede in der Stärke der Wirkung der Katalysatoren Mennige und Bleisuperoxyd gegenüber Bleiglätte einerseits, sowie Quecksilberoxyd und Silberoxyd

andererseits bestehen müssen, scheint aus noch zu vervollständigenden Versuchen hervorzugehen. Es folgt aus diesen Betrachtungen, daß einwandfreie Versuche über die katalytische Wirkung der Trockenstoffe nur mit vollkommen entschleimten und trockenen Ölen vorgenommen werden können.

Chemische Analyse der Firnisse.

Die hier in Betracht kommenden Methoden sind im allgemeinen jene der chemischen Untersuchung der Trockenöle. Hierzu kommen noch die Methoden der Ermittelung der zur Herstellung der Firnisse verwendeten Trockenstoffe (Sikkative). Die bei Firnissen vorkommenden Verfälschungen sind im wesentlichen jene bei den Trockenölen besprochenen. Hier soll auf einige Gesichtspunkte bezüglich der rationellen Anwendung der betr. Methoden bei der chemischen Untersuchung von Firnissen hingewiesen werden.

1. Die Bestimmung der Säurezahl ermöglicht es, einen gekochten von einem kalt bereiteten Firnis gleichen Alters zu unterscheiden. Erstere geben höhere Säurezahlen als letztere, da durch das Kochen ein Teil der Glyzeride zerlegt wird. Es kommen Säurezahlen bis zu 30 vor. 2. Der hohen Säurezahl entspricht bei solchen Firnissen eine relativ niedrige Jodzahl. Sie ist eine Folge der durch längeres Kochen eintretenden Verdichtung (Polymerisation) der Öle, wobei ein Teil der Kohlenstoffdoppelbindungen verloren geht. (Näheres hierüber in diesem Kapitel Ziff. 4, Standöle usw.) Ein Firnis mit niedrigerer Jodzahl als 170 ist deshalb keineswegs a priori als verfälscht anzusehen; auch durch das Altern tritt diese Erscheinung auf. In solchen Fällen gibt zunächst die Bestimmung der Verseifungszahl weiteren Anhaltspunkt für die Beurteilung. 3. Die Prüfung eines Firnisses auf Vorhandensein von Harzölen oder Kolophonium darf nicht ausschließlich durch die Storchsche Harz- bezw. Harzölreaktion erfolgen. Ein einwandfreier Resinatfirnis wird diese Probe stets geben. Der Nachweis, daß Harz, Harzöl bezw. Mineralöl zugesetzt wurde, wird erst durch die Bestimmung der Verseifungszahl, sowie die Bestimmung der Menge und Qualität des Unverseifbaren erbracht. Übersteigt die Menge desselben 2% weit, so liegt Verfälschung mit Harz- oder Mineralölen vor. Die Abwesenheit von Terpentinöl muß hierbei nachgewiesen sein. Harzöl wird zweckmäßig nach Isolierung im Polarisationsapparate ermittelt. Die Menge von zugesetztem Kolophonium kann nur durch Trennung und Bestimmung der Fett- und Harzsäuren[1]) nach Twitchell bestimmt werden. 4. Die Menge von etwa vorhandenem Harzkalk wird aus der Bestimmung des Kalkgehaltes des Firnisses ermittelt. 5. Der Nachweis von Harzestern ist schwierig und knüpft sich an jene der hierbei in Verwendung kommenden Esterifizierungsmittel. 6. Über den Nachweis von halb- und nichttrocknenden fetten Ölen als Zusätze zu Firnissen vergl. unter Leinöl.

---

[1]) Nur Kolophoniumsäuren.

Als Beispiel für moderne amtliche Prüfungsmethoden von Ölfirnissen nach physikalischen und chemischen Methoden können die folgenden vom russischen Marineministerium erlassenen Vorschriften dienen, die von L. von Schmölling zusammengestellt sind:

1. Äußere Merkmale.

a) Farbe. Die zugelassene Farbe kann von hell- bis dunkelbraun in verschiedenen Nuancen sein. b) Durchsichtigkeit. Verlangt wird vollständige Durchsichtigkeit, jedoch kann ein bei Lieferung durchsichtiger Firnis mit der Zeit eine geringe, sich schwer setzende Trübung geben, die aus Blei- und Manganseifen besteht und auf die Güte des Firnisses ohne Einfluß ist.

2. Chemische Prüfung.

a) Bei 15° C darf das spez. Gewicht nicht unter 0,941 sein. b) Die Gegenwart von Mineral-, Harz- und Terpentinöl wird durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Kochen am Rückflußkühler ermittelt. Reiner Firnis gibt nach dem Verseifen beim Verdünnen mit 2—3 T. Wasser eine vollständig klare Lösung. Auch mittels des Kolorimeters können harzartige Substanzen gefunden werden. In fraglichen Fällen destilliert man den Firnis mit Wasserdampf und findet im Destillate Benzin, Terpentinöl und andere flüchtige Stoffe. c) Das Vorhandensein größerer Mengen von Kolophonium kann nicht für nützlich erachtet werden. Geringe Mengen Kolophonium können jedoch zugelassen werden, da viele Firnisse mit Harzseifen bereitet werden. Da es keine sichere Methode gibt, kleine Mengen Kolophonium im Firnis nachzuweisen, so muß man sich mit der Bestimmung der Säurezahl, die nicht höher als 8 sein darf, begnügen. Zur Bestimmung der Säurezahl werden 10 g Substanz in 50 ccm neutralisiertem Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge mit Phenolphtalein titriert. d) Nach Verbrennen des Firnisses und Glühen der erhaltenen Asche darf das Gewicht der letzteren 0,75% nicht übersteigen.

Praktische Prüfung der Firnisse.

Es wurde schon in der Vorrede hervorgehoben, daß die Vornahme rein wissenschaftlicher Untersuchungsmethoden bei Bindemitteln für Farben und andere Malmaterialien nicht immer eindeutige, direkt auf die Praxis übertragbare Resultate liefert. Dies gilt ganz besonders für Firnisse und, wie später erörtert wird in noch höherem Grade für Lacke, da bei Abwesenheit irgendwelcher Verfälschungsstoffe die fehlerhafte Herstellung der betr. Materialien die Ursache ihrer Unbrauchbarkeit sein kann. Es muß daher stets der chemischen Analyse eine möglichst lange dauernde und den praktischen Verwendungsarten nachgebildete Prüfung folgen. Die hier maßgebenden Gesichtspunkte sind etwa folgende:

1. Ein einwandfreier Firnis für gewerbliche Zwecke muß auf nicht einsaugender Unterlage (Glasplatten) in dünner Schichte aufgetragen innerhalb 12, in manchen Fällen 6 Stunden klebefrei auftrocknen, d. h. er darf nach dieser Zeit beim Berühren mit dem Finger nicht mehr klebrig sein.

2. Er darf durch Handwärme auch nicht klebrig werden (nachkleben). Das sog. Nachkleben kommt wahrscheinlich nur bei Firnissen mit Zusätzen von Harzölen, Terpentinen, gewissen Petroleumsorten usw. vor.

3. Bei guten Firnissen bleibt der Anhauch lange stehen, sie sind hauchfrei.

4. Ein trockener Firnis muß glänzend und hart sein. Man prüft die Härte, falls man sich der mechanischen Härtemesser von Jännike, Clemen oder Primavesi nicht bedienen will, mit dem Fingernagel, oder besser dem Federmesser, dessen Schneide nicht zu steil und unter leichtem Druck über die trockene Firnisschichte hinweggeführt wird. Splittert er dabei, so ist er zu spröde und enthält Harzzusätze; wischt oder schmiert er, so kann er Harzöle, Terpentine, Petroleum usw. enthalten. Bildet er einen „Span“, so ist er gebrauchsfähig, d. h. hart und elastisch zugleich.

Weitere Gesichtspunkte für die praktische Erprobung ergeben die folgenden vom russischen Marineministerium ffir diesen Zweck gegebenen Vorschriften:

Praktische Proben: a) Der Firnis wird auf eine Glasplatte in dünner Schichte aufgetragen und bei $13—15^{0}$ R getrocknet. Ein dunkler Firnis darf nach Verlauf von höchstens 12 St., ein heller nach Verlauf von 20 St. nicht kleben, er muß vollständig trocken und elastisch sein. b) Die Dauerhaftigkeit wird durch Trocknen während 24 St. im Trockenschranke bei 100^{0} C bestimmt. Die ausgetrocknete Schicht darf keine Risse geben und muß beim Schaben mit einem Messer einen Span geben. c) Mit Zinkweiß oder chemisch reinem Bleiweiß verriebener Firnis darf die weiße Farbe nur sehr wenig verdunkeln. d) 25 T. Firnis werden mit 20 T. Zinkweiß verrieben und eine grundierte hölzerne Platte damit bestrichen. Die Farbe muß in 8—9 St. trocken sein. e) Eine Beimengung von Tran wird an dem unangenehmen Geruche erkannt, der besonders dann hervortritt, wenn man den Firnis zwischen den Händen reibt, oder ihn erwärmt. Mit solchem Firnis bereitete Farben kleben sehr lange nach.

4. Gekochte und geblasene Öle (Skrimöle, oxydierte Öle) und festes Leinöl (Linoleum); Dicköle, Standöle, Mittelfirnisse und Lithographenfirnisse (polymerisierte Öle).

Durch Behandeln von Leinöl usw. mit Luft oder Sauerstoff bei gewöhnlicher oder mittlerer Temperatur (Durchblasen), oder in feiner Verteilung (Skrimverfahren), sowie durch Einwirkung von Ozon ohne Zusatz von Trockenstoffen entstehen die gekochten, geblasenen und ozonisierten Öle, welche den Firnissen nahe stehen und sich von den natürlichen Ölen und diesen durch höheres spez. Gewicht, größere

Viskosität, niedrigere Jodzahlen usw. unterscheiden. Diese Veränderungen werden zunächst durch Sauerstoffaufnahme bewirkt, wodurch der Gehalt der Öle an Oxyglyzeriden, Linoxyn derart angereichert wird, daß sie schließlich fest werden. Auf diese Weise entsteht das „feste Leinöl", das vermischt mit Korkabfällen usw. zur Herstellung des Linoleums für Bodenbelag usw. dient.

Die gekochten und geblasenen Öle unterscheiden sich also von den Firnissen dadurch, daß sie Sauerstoff aufgenommen haben, während letztere zur verstärkten Sauerstoffaufnahme nur befähigt gemacht sind.

Verschieden von den geblasenen Ölen sind die Dick- oder Standöle, welche durch Eindicken der Trockenöle bei möglichst hoher Temperatur (250—300°) und ebenfalls ohne Zusatz von Trockenmitteln hergestellt werden. Sie besitzen ebenfalls höheres spez. Gewicht (ca. 0,96—0,97) und größere Viskosität als Leinöl und sind an der grünlichen Farbe und Fluoreszenz, sowie an dem Geruch nach Akrolein kenntlich. Sie zeigen hohe Säurezahlen (15—20) und niedrige Jodzahlen (100—80). Die Ursache der letzteren ist nicht Sauerstoffaufnahme wie bei den geblasenen Ölen, sondern Polymerisation unter teilweisem Verschwinden des ungesättigten Charakters des ursprünglichen Öles. Hiermit hängt zusammen die Abnahme der Bildung von Hexabromiden, woran die Dicköle mit Sicherheit erkannt werden können.

Diese auch mit dem Namen „Dünner Firnis", „Mittel-Firnis", „Gebrannter Firnis" bezeichneten Öle sind naturgemäß zumeist langsam trocknend (4—9 Tage) und finden Verwendung beim lithographischen Druck zur Herstellung von Glanzfarben (Zonkafarbe) und bei der Bereitung der Druckerschwärze. Neuerdings ist versucht worden, sie bei der Herstellung von Künstlerölfarben anzuwenden, um den Wachszusatz zu umgehen. Die Dick- und Standöle sind in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur klar löslich, während die oxydierten und geblasenen Öle sich darin nur teilweise lösen.

24. Kapitel.

Die Wachse.

Die bekannteren technisch verwendeten Wachse pflegt man nach der Herkunft in Pflanzenwachse und tierische Wachse einzuteilen, obwohl diese Wachse wohl ausschließlich Produkte des pflanzlichen Lebens sind. Sie finden sich als feine Überzüge auf Blättern, oder Früchten und Ablagerungen in Blüten. Hierher gehört u. a. das Karnaubawachs von den Blättern der in Brasilien heimischen Copernicia cerifera. In der Maltechnik kommt fast nur das von den Bienen gleichzeitig mit dem Honig aufgenommene und durch den Verdauungsapparat wieder ausgeschiedene und zum Baue der Waben verwendete Pflanzenwachs, genannt Bienenwachs, in Anwendung. Ein auf ähnliche Weise den Weg durch tierischen Organismus machendes

Wachs ist das chinesische Wachs, das Sekret des Insektes Coccus ceriferus, das auf Eschen lebt[1]).

Wirkliche tierische Wachse sind der Walrat, der hauptsächlich aus Zetin besteht und ein Sekret im Kopfe des Potwales ist; außerdem das Wollwachs, ein Bestandteil des Wollschweißfettes (Lanolin, Lewkowitsch). Die echten Wachse — das sog. Japanwachs ist kein Wachs, sondern ein Talg — unterscheiden sich in chemischer Hinsicht bestimmt von den Fetten und zwar nach zwei Richtungen: 1. sind sie zwar ebenfalls Ester wie diese, jedoch nicht solche des dreiwertigen Alkoholes Glyzerin, sondern anderer höherer aber einwertiger Alkohole, wie des Myrizylalkoholes, Zerylalkohols usw.; 2. sind die Wachse nicht Gemische der Ester mehrerer Säuren, sondern bestehen meist nur aus einem einzelnen Ester als Hauptbestandteil. So ist das Bienenwachs der Hauptsache nach der Ester der Palmitinsäure mit dem Myrizylalkohol, den man Myrzin nennt:

$$C_{16}H_{32} . O - C_{30}H_{61}.$$

Daneben enthält es noch ca. 14 % an freier Zerotinsäure, sowie eine gewisse Menge von freiem Myrizyl- und Zerylalkohol (die Wachsalkohole) und endlich ca. 15 % feste Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (die Wachskohlenwasserstoffe). Die meisten Wachse sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; es gibt aber auch flüssige Wachse wie Walratöl und der sog. Döglingtran.

Reines gebleichtes Bienenwachs hat das spez. Gew. 0,95 – 0,96 und schmilzt zwischen 63,5 und 65°. Im ungebleichten Zustande ist es tiefgelb gefärbt, riecht und schmeckt nach Honig. Beim Bleichen setzt man dem Wachs häufig 2 – 3 % Talg zu, um es geschmeidiger zu machen, oder gibt einen Zusatz von Terpentinöl, um die Bleichung zu beschleunigen[2]). In Äther, Chloroform, Benzin und Petroläther ist Bienenwachs in der Hitze löslich. Aus Ölfarben läßt es sich nur durch mehrmaliges Extrahieren mit letzterem völlig entfernen. Kalter Alkohol löst fast nichts; beim Kochen werden die freie Zerotinsäure, die Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe entzogen, welche beim Erkalten des Filtrates fast vollständig in kristallinischer Form ausfallen. Der im heißen Alkohol unlösliche Rückstand ist der Hauptbestandteil des Bienenwachses, das Myrizin. Zur Wertbestimmung der Wachse dient wie bei den fetten Ölen, Fetten und Harzen die Bestimmung der analytischen Konstanten. Von diesen ist beim Bienenwachs die Säurezahl = 18—20; die Verseifungszahl = 92—95; die Esterzahl = 74—75; die Jodzahl = 7—10 wichtig. Das Verhältnis zwischen Säure- und Esterzahl ist bei den Bienenwachsen ein konstantes und beträgt 3,6 – 3,8; man nennt es die Verhältniszahl. Beim Destillieren des Bienenwachses über Kalk erhält man als Zersetzungsprodukt das sog. Wachsöl, welches aus Kohlenwasserstoffen besteht.

[1]) Die Frage, welche Veränderungen die Pflanzenwachse durch den Organismus der wachssammelnden Tiere stattfinden, ist noch nicht gelöst. (Vgl. Schellack.)

[2]) Dieser Umstand mag die Ursache sein, daß G. Buchner die Säurezahlen der chemisch gebleichten Wachse höher fand (Mittel: 24) als die der natürlich gebleichten.

Die Wachse sind weit schwerer verseifbar als die fetten Öle und Fette und werden nur durch alkoholisches Ätzkali vollständig gespalten. Nach Buchner erhitzt man 1 Stunde mit alkoholischem Kali von 3% Wassergehalt auf dem Wasserbade. Bei der Verseifung von Wachsen erhält man nicht wie bei jener der Fette eine klare Lösung, da hierbei in Wasser unlösliche Produkte entstehen. Man nennt diese unlöslichen Ausscheidungen vielfach, aber fälschlich das Unverseifbare im Wachse. Sie bestehen aus den unlöslichen Alkalisalzen der Zerotinsäure und Melissinsäure, den durch die Verseifung frei gewordenen Wachsalkoholen neben den wirklich unverseifbaren freien Wachsalkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Verfälschungen. Das Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht, oder durch andere Stoffe ersetzt. Zumeist kommen als Verschnitt- oder Ersatzmittel Paraffin und Zeresin (Erdwachs) in Betracht. Beide Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe. Das Zeresin entstammt einem Minerale Ozokerit genannt, das als ein rohes mit mineralischen Bestandteilen verunreinigtes und dadurch gefärbtes Paraffin bezeichnet werden kann, jedoch im Schmelzpunkt und der Löslichkeit von diesem abweicht.

Durch Zusatz dieser unverseifbaren Stoffe zu Bienenwachs erniedrigt sich Säure- und Verseifungszahl, wie auch die Jodzahl. Um die Verfälschung nicht leicht nachweisbar zu machen, werden manchmal noch Japantalg, das Fett der Beeren einiger Sumacharten, sowie auch Rindstalg oder Stearinsäure, also verseifbare bezw. Säurezahlen liefernde Stoffe zugesetzt, so daß die Feststellung der Reinheit eines Wachses auf diesem Wege sehr unsicher werden kann, da nach diesem Prinzipe auch geradezu sog. künstliche Wachse hergestellt werden. Sie bestehen meist aus einem Gemenge von Paraffin, Japantalg, Kolophon, Stearinsäure, Burgunderpech und Zeresin. Das Ganze ist mit Wachsparfüm versetzt. Bei solchen Präparaten reicht also die Bestimmung der sog. Wachskonstanten keineswegs aus, um das Kunstprodukt nachzuweisen. Es muß hier noch die Isolierung der fremden Bestandteile, oder wenigstens ihr Nachweis mittels Reaktionen hinzukommen. Ein derartiges Gemenge verhält sich zunächst ganz anders gegen heißen 80% Alkohol als reines Wachs. Die Stearinsäure, Kolophon, werden hierbei ganz, der Japantalg und Paraffin teilweise gelöst (Röttger). Das Vorhandensein von Talgen weist man durch Prüfung auf Glyzerin, oder besser Bestimmung desselben nach. Paraffin und Zeresin als Zusätze werden mittels der Methode von Weinwurm gefunden. Das Prinzip derselben besteht darin, daß die Verseifungsprodukte des reinen Bienenwachses in einer wässerigen heißen Glyzerinlösung bestimmter Konzentration klar löslich sind, obige Beimengungen aber nicht. Diese Methode zeigt auch die Anwesenheit von Karnaubawachs an[1]. Kolophon wird in bekannter Weise nachgewiesen. Bezüglich der Häufigkeit der Anwesenheit von Paraffin oder Zeresin in Bienenwachs ist noch zu erwähnen, daß die Ursache hiervon die Verwendung von Kunst-

[1]) Vgl. die Methoden von Buchner, bezw. Ahrens & Hett.

waben sein kann, die man jetzt meist aus diesen Materialien herstellt (A. W. Keim).

Die Wachse als Bindemittel für Farben.

Das Wachs unterscheidet sich in der Anwendung als Bindemittel für Farben nach drei Richtungen von den fetten Ölen. Zunächst erfordert sein Aggregatzustand bei gewöhnlicher Temperatur eine besondere Art der Bereitung der Wachsfarben, falls man nicht ein Lösungsmittel anwenden will. Man unterscheidet demnach drei Wege, um das Wachs als Farbenbindemittel zu verwenden. 1. Durch Herstellung einer Paste aus Wachs und Farbstoff. 2. Durch Lösung des Wachses in obigen Lösungsmitteln. 3. Durch Emulgierung desselben mit wässerigen Bindemitteln. Diese drei Wege wurden tatsächlich und wahrscheinlich zeitlich aufeinanderfolgend eingeschlagen. Es ist sodann der technische Effekt der Anwendung des Wachses als Farbenbindemittel ein ganz anderer als der der trocknenden Öle, da die Wachse als gesättigte Verbindungen nicht wie erstere durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft fest werden. Wachsfarben werden daher nach dem Auftrage niemals härter, vorausgesetzt, daß das Wachs nicht etwa in einem trocknenden Öle gelöst ist. Endlich ist Wachsfarbe von der Ölfarbe auch optisch verschieden, indem sie stets matt erscheint.

Enkaustik.

Die älteste Anwendung fand das Wachs in der als Enkaustik bezeichneten Maltechnik, von der wir Proben aus dem 2. Jahrh. vor Chr. besitzen und die wahrscheinlich auch in der Glanzperiode griechischer Kunstmalerei durch Polygnot, Nikanor, Arkesilaus, Elasippus u. a. geübt wurde, möglicherweise noch älter ist. Die uns heutzutage nicht sogleich leicht verständliche Verwendung so wenig traktablen Materiales zur antiken Malerei erklärt sich nach Donner daraus, daß das Wachs im Altertum als Nebenprodukt der Gewinnung des einzigen antiken Süßstoffes, des Honigs, in viel größeren Mengen hergestellt wurde als jetzt und man daher seine Eigenschaften damals besser kannte, bezw. leichter zu verbessern wußte als jetzt. Bekanntlich war das Wachs im Altertum und teilweise bis in das Mittelalter hinein Schreibmaterial. Aus dieser Anwendung und aus den Eigenschaften der Wachsgründe einiger noch erhaltener antiker Schreibtafeln geht hervor, daß man es im Altertum verstand, dem Wachse für seine Verwendung als Schreib- und Malmaterial größere Weichheit zu geben, als es im natürlichen Zustande besitzt. Es wird u. a. von Dioskurides über die Herstellung einer besonderen Sorte von Wachs dem sog.

Punischen oder kleodorischen Wachs[1]) berichtet, welches durch

[1]) Vgl. die Abhandlungen von O. Donner von Richter, O. Lang, A. W. Keim und E. Berger über das punische Wachs in den Techn. Mitt. f. Malerei und den Münchener kunsttechn. Blättern. Außerdem A. Eibner, Beil. zur Münchener Allgem. Zeitung 1905, 275 u. 276.

Öl flüsssig gemacht zu verschiedenen Zwecken diente (s. Ganosis). Diese Sorte wurde in der Weise hergestellt, daß rohes Bienenwachs im Meerwasser unter Zusatz von wenig Nitrum (Soda) aufgekocht, abgeschöpft, wiederholt mit Meerwasser erhitzt und abkühlen gelassen wurde. Die dann auf der Oberfläche des Wasser schwimmenden Wachsscheiben wurden sodann abgehoben und an Fäden aufgehängt dem Sonnen- oder Mondlichte zur Bleichung ausgesetzt.

Plinius erwähnt, daß man die so erhaltenen Wachsscheiben mit Tüchern bedeckte, damit sie in der Sonne nicht schmolzen. Aus dieser Beschreibung geht unzweifelhaft hervor, daß das punische Wachs ein fester Stoff war. A. Eibner fand, daß es ein durch Aufnahme von Magnesium und Kalzium aus dem Meerwasser in der Weise verändertes und gebleichtes Bienenwachs ist, daß es an Stelle freier Zerotinsäure und Melissinsäure deren Salze mit den genannten Basen enthält. O. Donner nimmt an, daß das so erhaltene punische Wachs an sich schon duktiler gewesen sei als das rohe Bienenwachs. Dies ist infolge seines höheren Aschengehaltes nicht wahrscheinlich. Man setzte ihm indes vor dem Gebrauche soviel Öl zu, daß es hinreichend geschmeidig wurde. Donner erwähnt, daß gerade das punische Wachs durch geringen Ölzusatz weit duktiler werde als das gewöhnliche Wachs[1]). Die mit diesem Ölwachse hergestellten Farbpasten trug man mittels des Zestrums, eines lanzettförmigen mit gezahntem Rande versehenen Metallinstrumentes auf und vermengte und vertrieb sie mit demselben. Nach Vollendung wurde das Gemälde zur Erzielung weicherer Übergänge der einzelnen Farbentöne ineinander und um der Oberfläche größere Glätte und Festigkeit zu geben „eingebrannt", d. h. durch Annäherung des Kauteriums, der Kohlenpfanne bis zum oberflächlichen Schmelzen erwärmt. Die im Jahre 1881 in der Oase des Faijûm bei Rubaijât von Th. Graf aufgefundenen Mumienporträts, welche nach Ebers[2]) im 2. Jahrh. vor Chr. also zur Zeit der griechischen Herrschaft in Ägypten entstanden, sind teilweise in „Tempera" d. h. Leimmalerei und teilweise in enkaustischer Manier hergestellt. Diese letzteren Porträts sind die künstlerisch bedeutsamsten antiken Malereien, die man kennt und lassen ahnen, von welcher Vollendung die Werke eines Apelles, Pausias usw. gewesen sein mögen. Es ist nach O. Donner[3]) unzweifelhaft, daß diese letzteren Porträts Enkaustiken sind. Man erkennt in der Tat an denselben, daß sie mit einer relativ dicken Farbe gemalt sind, die weniger aufgestrichen als vielmehr aufgedrückt wurde, und sieht die Spuren des betr. Instrumentes, welche von der Art der Pinselstriche bestimmt verschieden sind, auf der ganzen Bildfläche. Die qualitative chemische Untersuchung dieser Farben ergab, daß das Bindemittel hauptsächlich Wachs ist. Harze scheinen nicht vorhanden zu sein. Die Anwesenheit von fetten Ölen ist nicht einwandfrei nachgewiesen.

[1]) O. Donner, Über Technisches in der Malerei der Alten.

[2]) Gg. Ebers, Eine Gallerie antiker Porträts. Dr. R. Graul, Antike Porträtgemälde.

[3]) O. Donner von Richter, Die enkaustische Malerei der Alten.

In ähnlicher Weise wurde das Wachs schon in der homerischen Zeit beim Schiffsanstrich verwendet, eine hauptsächlich handwerkliche und nur ausnahmsweise dekorative Technik. Da es sich hier um die Streichung großer Flächen handelte, so wendete man hier die Wachsfarbe in heißflüssigem Zustande an und trug sie mit dem Penicillium auf, worunter den heutigen Borstpinseln ähnliche Instrumente zu verstehen sind. Auch diese Malereien mußten, um ihnen Glätte und Haltbarkeit zu geben, eingebrannt werden.

Plinius nennt in seinem Berichte über die Malerei noch eine dritte Art der enkaustischen Anwendung des Waches, die **Kausis oder Ganosis.** Sie ist keine eigentliche Malerei, sondern eine Art von Firnissen und wurde zunächst bei Marmorstatuen angewendet, um sie vor atmosphärischen Einflüssen zu schützen und ihnen matten Glanz zu geben. Die spätere Ganosis hängt mit der Anwendung des Zinnobers in der dekorativen Wandmalerei al fresco zusammen und hatte allein den Zweck, ihn von dem Schwarzwerden am Lichte zu schützen. Nach Vitruv überzog man diese Flächen mittels eines Borstpinsels mit am Feuer geschmolzenem und mit etwas Olivenöl versetztem punischen Wachs und brachte nach dem Erkalten des Anstriches durch Erwärmen mittels der Kohlenpfanne und nachheriges Glätten eine gleichmäßige und glänzende Oberfläche hervor. Es wurde in neuerer Zeit von einigen Autoren angenommen, daß diese Art des Überziehens der antiken Tektorien im Laufe der Zeit allgemein angewendet und zu einer Methode zur Herstellung der Glättungen, wie sie die pompejanischen Tektorien zeigen, ausgebildet worden sei. Diese Annahme ist irrig und hängt mit einer mißverständlichen Auffassung von der Natur des punischen Wachses zusammen, von der im folgenden die Rede sein wird.

Aus der Anwendung des Wachses in der Ganosis ging im Laufe der Zeit jene der Wachslösungen hervor, die in der Weise hergestellt wurden, daß Wachs in Olivenöl oder anderen fetten Ölen, wohl auch in ätherischen Ölen gelöst ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Farbenbindemittel bildete. Diese fälschlich mit dem Namen Wachstempera bezeichnete Art von Malerei findet ihren Höhepunkt in der byzantinischen Zeit und scheint in späterer Zeit ihre weitere Ausbildung dahin gefunden zu haben, daß Gemische von Wachslösungen in Öl mit Leim usw. verwendet wurden. So wird von Giunto Pisano, der in der ersten Hälfte des 13. Jahrhs. wirkte, berichtet, daß er mit Wachslösungen malte. Andrea Pisano soll um 1345 mit „cera colla“ (Wachsleim) gemalt haben.

Dieser Art von Wachsmalerei folgte die echte **Wachstempera,** d. h. die Malerei mit Wachsemulsionen. Schon im 2. Jahrhundert n. Chr. berichten Columella und Sammonicus, daß Wachs in Holzaschenlauge (Pottasche) „löslich“ ist. Es entsteht auf diese Weise keine Lösung, sondern eine Emulsion und zwar eine solche von außerordentlicher Haltbarkeit, die auch theoretisch interessant ist.

Schmilzt man Wachs in destilliertem Wasser und setzt hierauf eine geringe Menge Pottasche zu, so tritt starkes Aufwallen ein, wobei sich das geschmolzene, vorher auf dem Wasser schwimmende

Wachs fast sofort in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Durch kurzes Umschwenken wird die Bildung einer Emulsion erreicht. Die Bedingungen, unter denen diese Emulsion zustande kommt, sind eminent wichtig für die Theorie der Emulsionsbildung. Infolge der Temperatur, bei der die Entstehung der Wachsemulsion erfolgt, fehlen hier Einschlüsse von Luft wie bei der Gummitempera vollständig. Ferner kann die Steifigkeit des Mediums hier nicht in gleichem Grade wie bei Gummiemulsionen die Ursache des Eintretens von Emulsion sein. Es sind bei der genannten Mischung neben Wasser nur 7 % Pottasche verwendet. Außerdem fehlt scheinbar das emulgierende Agens. Da ein Zusatz von Pottasche zum Wasser eine Erhöhung seines spez. Gewichtes bedeutet, so müßte dieser eigentlich der Emulsionsbildung entgegenwirken. Da diese jedoch tatsächlich in ganz ausgezeichneter Weise eintritt, so muß man zu dem Schlusse kommen, daß sie ihre Ursache zunächst in der Einwirkung der Pottasche auf das Wachs hat. Die bisher besprochenen Arten von Emulsionsbildung wurden teils begründet, teils mangels des Gegenbeweises rein physikalische Prozesse genannt. Hier handelt es sich um eine Emulsionsbildung, bei der ein chemischer Vorgang ursächlich wirkt. Die Pottasche verändert nämlich die Wachse unter den gegebenen Bedingungen chemisch, indem sie die freien Säuren derselben in die Kalisalze verwandelt. Diese sind in Wasser schwer löslich und bleiben daher dem geschmolzenen Wachse zum größten Teile beigemischt. Sie erhöhen daher sein spez. Gewicht und machen es so zur Elmulsion geeigneter. Ein geringer Teil der gebildeten fettsauren Salze (Seifen, cerotinsaures Kali) löst sich jedoch in dem heißen Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit und bildet so das emulgierende Agens, das das geschmolzene Wachs verteilt und umhüllt. Wir haben also hier fast den denkbar einfachsten Fall von Emulsionsbildung, nämlich durch Erhöhung des spez. Gewichtes des zu emulgierenden Öles (Wachs, geschmolzenes chemisch verändertes) und Wirkung einer ganz geringen Menge eines emulgierenden Agens, nämlich Seifenlösung. Daß letztere Fette und Öle emulgiert, ist eine bekannte Tatsache, die man täglich beim Waschen anwendet. Dies ist tatsächlich die einfachste und schnellste Art der Emulsionsbildung. Schüttelt man Öle oder geschmolzenes Wachs mit etwas neutraler Seifenlösung, so tritt sofort Emulsionsbildung ein, die eine sehr dauernde ist, weil hier ebenfalls die Oberflächenspannung des Wassers durch die Seifenlösung aufgehoben ist[1]).

Die bei Sammonicus erwähnte Holzaschenlauge enthält kohlensaures Kali oder Pottasche. Es ist also die Anwendung von Wachsemulsionen schon im 2. Jahrh. n. Chr. nachgewiesen. Erst später werden auch Kochungen von Wachs mit ätzenden Alkalien erwähnt, wobei partielle Verseifung des esterartigen Bestandteiles der Wachse eintritt. Eine derartige Präparation des Wachses beschrieb Jehan de Begue im Jahre 1431. Diese Wachsemulsionen und

[1]) Eine derartige mit Pottasche hergestellte Wachsemulsion hat sich seit 4 Jahren ohne Absatz zu bilden gehalten.

partiell verseiften Wachse wurden nun in der Folge in unverstandener Weise mit Ölen, Gummi, Leimen und auch Harzen zusammengemischt und bilden so die in der frühmittelalterlichen Wachsmalerei auf Wänden verwendeten Bindemittel, die vom 15. Jahrh. an in Italien durch das florentinische fresco secco und dann durch das buon fresco verdrängt wurden.

Gegen Ende des 18. Jahrhs. versuchte man, angeregt durch die Betrachtung der ausgegrabenen pompejanischen Wandgemälde eine Rekonstruktion der antiken Ganosis einzuführen in der mißverständlichen Annahme, daß diese nicht eine Methode des Firnissens, sondern eine Malart gewesen sei, deren Charakteristikum die Glätte und der spiegelnde Glanz der so hergestellten Wandmalereien war. Hierbei nahm man irrtümlicherweise an, daß das punische Wachs das Bindemittel dieser Art von Wachsmalerei gewesen sei und faßte es trotz der Unzweideutigkeit der Texte bei Dioskurides und Plinius als Flüssigkeit, als eine Wachsemulsion auf. Aus dieser Zeit datieren die Versuche von Bachelier (1771), Calau, Caylus, Lorgna, Porri u. a. zur Wiederherstellung des punischen Wachses, die sämtlich Wachsemulsionen und nicht das von Dioskurides beschriebene feste punische Wachs lieferten.

Die Versuche, ein neues Verfahren der Wandmalerei mittels Wachs zu begründen, führten in der Folge zu den Versuchen von Claude Lorrain, Montabert und Fernbach. Letztere Methode der sogen. modernen Enkaustik ist keine Emulsionstechnik und auch nicht Enkaustik im antiken Sinne, da Lösungen von Wachs in Terpentinöl mit Zusätzen von Bernsteinlack und Kautschuk verwendet wurden. Neuerdings wird die Wachsmalerei zumeist nur in dekorativer Weise ausgeführt und arbeitet ebenfalls mit Wachslösungen. Hierher gehört auch das in England von Gambier und Parry ausgebildete Spritfresko, eine Mattmalerei auf Wänden, die bei größerer Leichtigkeit der Ausführung und Haltbarkeit das Fresko ersetzen soll. Man verwendet hier als Bindemittel Lösungen von Wachs in Terpentinöl mit Zusätzen von Kopallack.

In optischer Hinsicht zeigen Wachsfarben einen anderen Effekt als Ölfarben, da sie matt oder halbmatt auftrocknen. Andererseits besitzen sie mehr Luster als Freskomalereien. Sie können in feuchten Räumen d. h. wenn die Feuchtigkeit von außen an die Bildfläche dringt, haltbarer sein als Fresken. Ist dagegen die Mauer von innen her feucht, so sind auch Wachsgemälde nicht von Dauer.

Die in der Malerei und Lackiererei verwendeten Balsame und Harze.

Einleitung.

Grundlegend für die Frage und Art der Verwendbarkeit dieser Pflanzensekrete in der Anstrichtechnik, Lackiererei und Kunstmalerei ist die Tatsache, daß Balsame und Harze in ihren physikalischen Eigenschaften ganz beträchtlich von den getrockneten fetten Ölen abweichen. Es tritt gerade hier deutlich zutage, daß, wie schon erwähnt, die Chemie keineswegs allein imstande ist, alle Rätsel auf dem Gebiete der Maltechnik zu lösen und in allen Fällen die einzige Grundlage für die Schaffung rationeller Malmethoden zu liefern, sondern, daß der Physik hier eine bedeutende Rolle zufällt. Die Balsame und Harze sind zunächst verschieden von den getrockneten Ölen durch den größeren Grad der Durchsichtigkeit in gleich dicker Schichte, sodann durch geringere Porosität. Ferner haben ihre Lösungen in ätherischen Ölen kürzere Trockendauer als die fetten Öle. Sodann ist die Art des Trocknens der Harzlösungen eine andere als die der ersteren. Endlich sind Elastizität und das Verhalten gegen die Einflüsse der Atmosphärilien bei beiden Klassen von Bindemitteln wesentlich verschieden.

Die Unkenntnis der rein physikalischen Unterschiede der fetten Öle und Harze hat bei der Herstellung von Ölgemälden nicht geringeren Schaden gestiftet als die Anwendung nicht einwandfreier Farben und Bindemittel. Es muß daher als unabweisbare Notwendigkeit bezeichnet werden, über die künftige sachgemäße Verwendung von fetten Ölen und Harzen im Bilde nebeneinander in Künstlerkreisen Kenntnisse etwa der Art zu vermitteln, wie sie u. a. in der Lackiererei auf Grund alter Erfahrungen und ununterbrochener Überlieferung vorhanden sind. Näheres hierüber unter: Methode der Lackiererei und Harzölfarben (28. und 30. Kapitel).

25. Kapitel.

Balsame.

Diese halbfesten natürlichen Ausscheidungsprodukte der Harzbehälter verschiedener Nadel- und Laubhölzer sind Gemische oder Lösungen von Baumharzen in den ätherischen Ölen derselben Pflanze. Sie sind wahrscheinlich durch teilweise Oxydation bestimmter Anteile der verschiedenen in der Pflanze gebildeten ätherischen Öle durch den Luftsauerstoff entstanden. Manche dieser Balsame setzen auch nach dem Verlassen ihres Entstehungsortes die Umbildung zu Harzen

fort. Einige Harz genannte Produkte sind streng genommen Balsame mit sehr geringem Gehalt an ätherischem Öl. Die Balsame dringen im Frühjahre entweder von selbst aus den Bäumen, oder werden durch Einschnitte in die Rinde zum Ausfließen gebracht. Eine Reihe von Balsamen wurde schon im Altertume in der Medizin verwendet. Ihre maltechnische Anwendung reicht weit in das Mittelalter zurück. Zur Beurteilung ihrer Verwendbarkeit nach dieser Richtung ist zu bemerken, daß sie fast nur Weichharze enthalten. Daher kleben einige derselben nach dem Auftrocknen stark nach; andere trocknen splittrig auf oder werden durch die Luftfeuchtigkeit leicht mürbe und blind. Nach H. Ludwig verwendet man sie am besten nur zur Herstellung von provisorischen Firnissen (Lacken) und soll sie nicht mit harten fetten Lacken und fetten Ölen mischen, da sie die Bindekraft der Öle vermindern, oder richtiger, ihren natürlichen Trockenprozeß infolge des raschen Eintrocknens stören. Dieses Urteil trifft nicht auf alle Balsame zu und gilt meist für Terpentinbalsame. Diese verursachen allerdings vielfach das Klebrigwerden der Anstriche. Die Kopaivabalsame enthalten dagegen härtere Harze, die nicht nachkleben, aber dafür etwas spröde sind, ebenso wie das Elemiharz. Die ätherischen Öle der nachgenannten Balsame bestehen sämtlich der Hauptsache nach aus entweder bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils flüchtigen (Terpentinöl), oder nur teilweise bezw. nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe. Das Terpentinbalsamöl siedet am niedrigsten, das Eleminöl und die Kopaivaöle haben relativ hohe Siedepunkte, verdunsten daher weniger oder gar nicht bei gewöhnlicher Temperatur und haben sich daher als Malöle zum längeren Naßbleiben der Ölfarben eingeführt.

1. Terpentine.

Diese Balsame waren schon im Altertume bekannt. Ihre Anwendung in der Maltechnik zur Herstellung von Firnissen ist im Mittelalter beglaubigt. Geschätzt war besonders der sogen. venetianische Terpentin oder Lärchenterpentin, der schon von Plinius erwähnt wird. Er stammt von Larix decidua und wurde früher in Süd- und Welschtyrol gewonnen und über Venedig in den Handel gebracht. Heutzutage wird er noch in geringen Mengen um Bozen und Trient, sowie in der Dauphinée und Piemont gezogen, bildet aber kaum mehr einen Handelsartikel. Dieser Terpentin zeichnet sich durch seine Helligkeit, Klarheit und angenehmen Geruch aus; er hat Honigkonsistenz und wird beim Lagern nicht fest. Altbekannt ist auch der Straßburger Terpentin von Abies pectinata oder balsamea (Weißtanne), auch Beulenharz genannt. Er ist gelb, klar und dünnflüssig, stammt aus den Vogesen und findet heutzutage kaum mehr Verwendung. Der Chiosterpentin stammt von Pistacia terebinthus und wird von Theophrastus u. a. mittelalterlichen Schriftstellern Therminthos oder Terebinthos genannt. Heutzutage kommt er auch unter dem Namen Pistazien-, levantinischer oder zyprischer Terpentin vor. Dieser und der Straß-

burger Terpentin diente unter dem Namen Olio d'Abezzo bei der Herstellung der hellen Malfirnisse des 15. und 16. Jahrhunderts.

Die Terpentine sind natürliche Lösungen der festen Harzsäuren der Fichten-, Föhren-, Lärchenharze usw., welche zumeist aus Abietinsäure, Pimarsäure und anderen Harzsäuren neben Resenen bestehen, in den ätherischen Ölen der gleichen Pflanzen, den Terpentinölen. Außerdem finden sich noch verharzte nicht saure und mit Dampf nicht flüchtige Bestandteile von Sirupkonsistenz vor. Je nach dem Mengenverhältnis der festen zu den flüssigen Bestandteilen sind die Terpentine dick- oder dünnflüssig. Die edlen Terpentine wie der venetianische und der Kanadabalsam sind klar und durchsichtig, die minderen Sorten trübe bis undurchsichtig. Sämtliche sind in Weingeist, Terpentinöl, Äther usw. leicht löslich; daher ist die Herstellung von Sprit- und Essenzlacken aus ihnen sehr einfach. Wegen ihrer meist hellen Farbe wurden sie frühzeitig in der Malerei als Malmittel bezw. Zusatz zur Ölfarbe verwendet. Ihre Anwendung durch Rubens und Van Dyck ist durch de Mayerne beglaubigt. Hierzu diente der Lärchen- oder venetianische Terpentin.

Diese edlen Terpentine werden heutzutage vielfach durch Kunstprodukte ersetzt. Nach Andés hat der Name venetianischer Terpentin nicht mehr den Sinn einer Herkunfts-, sondern den einer Qualitätsbezeichnung und bezieht sich auf die Klarheit und helle Farbe der betr. Produkte. Die Kunstterpentine bestehen zumeist aus hellstem (blondem) Kolophon, Harzölen, Elemibalsam und Terpentinöl (vgl. Andés: Surrogate für natürliche Terpentine). Neben diesen Kunstprodukten findet der sogen. gemeine Terpentin aus Amerika ausgedehnte Verwendung.

Nach Hirschsohn unterscheidet man echten venetianischen von gemeinem Terpentin durch die Ammoniakprobe. Ersterer löst sich darin zu einer klaren Flüssigkeit, die bald zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Der gemeine Terpentin bildet hierbei eine Milch (vergl. Pettenkofers Ammoniakprobe auf Kopaivabalsam). Nach Bottler erkennt man eine Verfälschung mit gewöhnlichem Terpentin auch auf mikroskopischem Wege durch die Anwesenheit der wetzsteinförmigen Kristalle von Abietinsäure, die in keinem gewöhnlichen Terpentin fehlen, im Lärchenterpentin aber nicht vorhanden sind. Der Straßburger Terpentin wird nach Bottler vom Kanadabalsam dadurch unterschieden, daß er sich mit Eisessig, Azeton und absol. Alkohol in allen Verhältnissen klar mischen läßt. Gewöhnlicher Terpentin löst sich zum Unterschiede von den edlen Terpentinen in 80% Alkohol nicht klar auf.

2. Die Kopaivabalsame[1].

Die Kopaivabalsame wurden erst nach der Entdeckung von Amerika in Europa bekannt und fanden zunächst nur medizinische

[1] Vgl. A. Eibner, Über Kopaivabalsame und Kopaivaöle. Techn. Mitt. f. Malerei XXIV, (1908) Heft 22, 23, 24; XXV, (1908) Heft 1.

Anwendung. Ihre Einführung in die Maltechnik ist im ersten Drittel des 19. Jahrh. beglaubigt, wenn auch in einer früheren Zeit wahrscheinlich. Bekanntlich suchte der Apotheker Dr. Lucanus im Jahre 1833 eine Malerei mit Kopaivabalsam als alleinigem Bindemittel an die Stelle der bisherigen Tafelmalerei mit Ölfarben zu setzen. Der Maler Friedrich Knirim führte diesen Gedanken fort und versuchte ein System der Harzmalerei mit Mischungen aus Kopaivabalsam und Wachs als Bindemittel einzuführen. Er vertrat in seinem Buche: „Die Harzmalerei der Alten", Leipzig 1839, sogar die Ansicht, daß dieses Bindemittel bei der ägyptischen, griechischen und römischen Wand- und Tafelmalerei angewendet worden sei. Wenn auch die Technik von Lucanus und Knirim später bei der Wandmalerei durch die von Montanbert in Paris und Fernbach in München ins Leben gerufene moderne sog. Enkaustik, eine Malerei mit Wachslösungen, Bernsteinlack und Kautschuk als Bindemittel, verdrängt wurde, kam doch der Kopaivabalsam später als Malmittel wieder in Aufnahme. Auf Anregung des Malers Aug. Löffler studierte Pettenkofer seine Eigenschaften und erkannte seine Bedeutung als Mittel zur Regenerierung von solchen alten Ölgemälden, deren Überzüge von Öllacken die Regenerierung nach der einfachen Methode der Alkoholdämpfung unmöglich machten. Später gab Pettenkofer dem Kopaivabalsam die allgemeinere Verwendung als Mittel zur Heilung der sog. Ultramarinkrankheiten und zum Nähren alter Bilder an Stelle des bis zu dieser Zeit verwendeten fetten Öles. Die Empfehlung dieses Balsames durch Pettenkofer hatte dann seine Wiedereinführung als Malmittel zur Folge, als welches er sich neben seinem Öle bis heute erhalten hat. In neuerer und neuester Zeit werden Kopaivabalsam und Kopaivaöle bei der Fabrikation der Harzölfarben nach dem Systeme Mussini-Schmincke, dann der Farben von Fr. Behrendt und Dr. K. Fiedler, München, verwendet.

Die gesteigerte Nachfrage nach Kopaivabalsam hat in neuerer Zeit dazu geführt, daß heutzutage vielfach verschnittene Sorten und sogar minderwertige Surrogate in den Handel kommen. Obwohl schon zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Gebiete vorliegen, ist es daher nötig, die bisherigen Methoden zur Wertbestimmung der Kopaivabalsame und besonders jene zum Nachweise der Verfälschungen zu vervollkommnen.

Diese Balsame wurden bisher fast ausschließlich chemisch und physikalisch untersucht und zwar geschah dies bis in die neueste Zeit hinein fast nur nach pharmazeutischen Gesichtspunkten. Man hat indes jetzt in Rücksicht auf ihre neuere Verwendung den physikalisch-maltechnischen Eigenschaften weitgehend Rechnung zu tragen. Die Kopaivabalsame sind maltechnisch betrachtet natürliche Essenzlacke, d. h. Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen. Ihre von den Abietineenbalsamen und künstlichen Essenzlacken abweichenden physikalischen Eigenschaften sind zum großen Teile eine Folge der Nichtflüchtigkeit der Kopaivaöle bei gewöhnlicher Temperatur und noch nicht genügend bekannt. Daher dürften Mitteilungen hierüber

von Interesse sein. Es hat ferner eine heutzutage sehr häufig als Verschnittmittel bezw. Surrogat in Verwendung kommende Droge, der ostindische Kopaivabalsam oder sog. Gurjunbalsam, im Gegensatze zu den echten Balsamen dieser Gruppe die Eigenschaft, am Lichte außerordentlich rasch und stark zu vergilben und so die damit gemalten Bilder in kurzer Zeit zu entwerten. Daher ist es eine weitere Aufgabe der Kopaivaforschung, diesen unechten Balsam genau kennen zu lernen, um seine Anwesenheit als Verschnittmittel einwandfrei feststellen zu können.

Bezüglich der Vornahmen neuer Untersuchungen über Kopaivabalsame ergaben sich folgende Gesichtspunkte: 1. Revision der bisherigen Prüfungsmethoden, 2. Ermittelung einer neuen wissenschaftlichen Untersuchungsmethode, 3. Auffindung einfacher von Laien ausführbarer Reaktionen auf Verfälschungsmittel (Gurjunbalsam), 4. maltechnische Prüfung der Kopaivabalsame und Öle.

Die echten Kopaivabalsame.

Die Kopaivabalsame stammen von in Südamerika und Brasilien vorkommenden, zur Gruppe der Leguminosen gehörigen Laubbäume wie Copaivera Langsdorffii (Brasilien; Ausfuhrort: Para am Amazonenstrom; Bahia); Cop. Jaquinii (Venezuela; Marakaibo); Cop. guyanensis (Nordbrasilien; Guyana, Surinam), Hiernach unterscheidet man folgende Sorten von echten amerikanischen Kopaivabalsamen:

1. Para- oder Maranhambalsam, 2. Bahiabalsam, 3. Marakaibo- oder Venezuelabalsam, 4. Surinambalsam, 5. Angosturabalsam. Zu den echten amerikanischen Kopaivabalsamen gehören noch der Carthagena- und Maturinbalsam. Im Handel kommen hauptsächlich der Para- und Marakaibobalsam vor. Letzterer ist offizinell. Seit einiger Zeit wird neben diesen auch der Angosturabalsam viel gehandelt.

Physikalische Eigenschaften. Die echten Kopaivabalsame sind natürliche Lösungen der Kopaivaharze in den ätherischen Ölen der Stammpflanze. Das Mengenverhältnis von Harz zum ätherischen Öl variiert bei den einzelnen Sorten beträchtlich und hängt auch bei Balsamen ein und derselben Pflanze vom Wachstum, Alter und der Jahreszeit der Gewinnung ab. Es bestimmt auch Farbe und Konsistenz der Balsame, die von hell- bis dunkelbraun und dünn bis dickflüssig auftreten.

Nach Schimmel & Co. enthält Parabalsam 62—90% Öl; Marakaibobalsam etwa 40%; Bahiabalsam ca. 40% (Van Italie); Angosturabalsam 40% (Praël) bis 52% (Schimmel); Surinambalsam 41—70% (van Italie und Newlands); Carthagenabalsam ca. 54%; Maturinbalsam ca. 45% (Praël). Echter Parabalsam ist relativ dünnflüssig, Marakaibobalsam dickflüssig. Doch geben die Gehalte der einzelnen Sorten an ätherischem Öl nur unsichere Anhaltspunkte für die Beurteilung. Fluoreszenz ist bei echten Kopaivabalsamen nicht beobachtet. Ihr Geruch ist sehr charakteristisch und

ohne stark zu sein ausgesprochen obstartig (Kletzengeruch) und gleichzeitig etwas säuerlich.

Das spez. Gewicht der echten Kopaivabalsame schwankt je nach der Menge des ätherischen Öles zwischen 0,91 (Para) und 0,98 (Marakaibo). Viel bestimmter als die Balsame unterscheiden sich bezüglich des spez. Gewichtes die Kopaivaöle.

Die Kopaivabalsame sind ferner sämtlich optisch aktiv und zwar rührt die Aktivität ausschließlich von ihren ätherischen Ölen her. Die Kopaivaharze sind, wie ermittelt wurde, optisch inaktiv. Es empfiehlt sich daher, die optische Drehung nur von den Kopaivaölen zu bestimmen, da die erhaltenen Zahlen nur in diesem Falle direkt vergleichbar sind. Die Drehung erfolgt in den meisten Fällen nach links, seltener nach rechts. (Näheres s. u. Kopaivaöle.) Die Art und Größe der Drehung läßt ziemlich sichere Schlüsse auf die Herkunft und Reinheit der Balsame zu und ist daher ein wertvoller Faktor bei ihrer Wertbestimmung.

Die Lichtbrechung der Kopaivabalsame ist relativ hoch und ebenfalls eine Eigenschaft ihrer Öle.

Nicht von Kopaiveraarten stammende sog. Kopaivabalsame.

Hierher gehört der sogen. afrikanische Kopaivabalsam oder Illurinbalsam. Er kommt aus dem Niggerbassin, wird nach Tschirch angeblich von Hardwickia Manii erhalten, ist tiefbraun und trübe, solange sich die Suspension nicht zu Boden gesetzt hat, dickflüssiger als Marakaibobalsam und wurde von Umney und Tschirch zuerst untersucht. Er hat das spez. Gewicht 0,990 und liefert nach Gehe & Co. ca. 44% ätherisches Öl. In einem von der Firma Worlée & Co. in Hamburg gelieferten Illurinbalsame wurden 33% Öl gefunden. Über das Öl aus diesem Balsam s. u. Kopaivaöle.

Unechte Kopaivabalsame und Surrogate.

1. Der sog. ostindische Kopaivabalsam oder Gurjunbalsam auch Kanyin- oder Wood-oil[1]) genannt. Er wird nach Tschirch in den Küstenländen der Straße von Malakka, in Birmah und Cochinchina gewonnen und dient dort als Lackfirnis. Die Hauptausfuhrplätze sind Saigon und Singapore. Die Gurjunbalsame stammen wie die Damare von Dipterocarpeen. Sie unterscheiden sich von den echten Kopaivabalsamen zunächst durch die dunklere Farbe, die Dünnflüssigkeit und die grünliche Fluoreszenz. Das spez. Gewicht ist 0,95—0,97; der Gehalt an ätherischem Öl schwankt zwischen 70 und 82%. Der Gurjunbalsam wird am sichersten durch Untersuchung des aus ihm isolierten ätherischen Öles erkannt (s. dieses).

2. Der Segurabalsam. Nach Utz[2]) wird neuerdings zum

---

[1]) Zu unterscheiden von dem ebenfalls Woodoil genannten chinesischen oder japanischen Holzöl, einem fetten trocknenden Öle.

[2]) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie (1907) XIV. Heft, S. 2.

Verschneiden der echten Kopaivabalsame nicht mehr ausschließlich der Gurjunbalsam, sondern auch Segurabalsam verwendet. Über die Herkunft dieses sehr billigen Materiales ist zurzeit nichts zu erfahren. Die qualitative Untersuchung eines von der Firma Stamer und Storp in Hamburg gelieferten Segurabalsames ergab folgendes: Er ist bedeutend dickflüssiger als der dickste Kopaivabalsam, sehr dunkel, undurchsichtig und in dünner Schichte sattbraun gefärbt, trocknet auf Glasplatten innerhalb 8 Tagen noch nicht, was durch die gefundene niedrige Jodzahl von 100,39 erklärt ist. Segurabalsam würde also Kopaivabalsamen zugesetzt diesen eine stark braungelbe Färbung erteilen und das Trocknen verzögern.

Der Geruch dieses Balsames ist bei gewöhnlicher Temperatur undeutlich aromatisch, aber ganz verschieden von jenem der Kopaivabalsame; beim Erwärmen ausgeprägt schellackartig. Der untersuchte Segurabalsam ist kein Balsam im Sinne der Abietineen- und Kopaivabalsame, da er kein mit Dampf flüchtiges ätherisches Öl enthält. Eine Verfälschung der letzteren mit diesem würde sich also auch durch die geringere Ausbeute an ätherischem Öl anzeigen. Das spez. Gewicht des Segurabalsames ist nach Utz 1,0337. Die Konstanten des von Stamer und Storp bezogenen Segurabalsames sind: Säurezahl 6,36; Verseifungszahl 154,9; Esterzahl: 148,54. Jodzahl: 100,39.

Untersuchung der Kopaivabalsame und ihrer Surrogate.

a) Quantitative chemische Methoden.

Es haben wenige Pflanzensekrete im Laufe der Zeit soviel wissenschaftliche Bearbeitung gefunden als die Kopaivabalsame. Die Forschungen gehen bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts zurück und wurden zuerst von Berzelius, Rose, Hess, Simon, Stöckhardt, Pelletier, Stolze, Ader, Schweitzer, Soubeiran & Capitaine, Blanchet, Chardin, Gerber, Ulex, Posselt, Flückiger, Strauß, dann von Werner, Rush, Gehe, Tromsdorff, Merck, Mach, Brix, Peinemann, Wallach usw. unternommen.

Die moderne wissenschaftliche Untersuchung von Balsamen und ätherischen Ölen bezieht sich nicht nur auf die Ermittelung ihres chemischen Verhaltens, sondern auch auf jene der physikalischen Konstanten und Eigenschaften. Die bei den Kopaivabalsamen ausgeführten ersten und späteren chemischen Untersuchungen lassen sich in drei Gruppen bringen: Zunächst wurde versucht, ihre Identifizierung durch Charakterisierung der harzigen Bestandteile derselben herbeizuführen. Diese schwierige Aufgabe, die erst neuerdings durch Tschirch sehr wertvolle Resultate ergab, wurde gefördert durch Übertragung der bei den Fetten, fetten Ölen und Wachsen zuerst angewandten Methode der quantitativen Analyse durch Bestimmung der sogen. chemischen Konstanten (Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl) auf diese Balsame durch Kremel, die hauptsächlich durch Dietrich ausgebildet wurde. Die zweite, ältere Methode der chemischen Untersuchung stützte sich auf gewisse

Farbenreaktionen der Kopaivabalsame und endlich wurde schon frühzeitig versucht, durch Trennung in den Harzbestandteil und das ätherische Öl (Posselt, Mauch) die Aufgabe der Charakterisierung der Kopaivaöle zu teilen, ein Versuch, dessen praktische Bedeutung nicht zu verkennen ist. Hierdurch kam in neuerer Zeit die Untersuchung der aus Kopaivabalsamen isolierten ätherischen Öle nach physikalischen Merkmalen mit Recht immer mehr in Aufnahme. (Gehe & Co., Schimmel & Co.)

Bei Untersuchungen von in der Technik verwendeten Naturprodukten hat man zwischen der technischen Methode der Wertbestimmung und den rein wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zu unterscheiden. Bei Waren wie Kopaivabalsam ist die Ermittelung möglichst sicherer technischer Untersuchungsmethoden naturgemäß vordringlicher, um so mehr als jetzt auch ihre maltechnische Verwendung sie fordert.

Die wissenschaftliche Untersuchung der Harzbestandteile der Kopaivabalsame ergab bis jetzt, daß diese bei den echten Balsamen inkl. Illurinbalsam große Übereinstimmung mit jenen der Koniferenbalsame zeigen, d. h. Gemische von hauptsächlich Harzsäuren (Kopaivasäure und Metakopaivasäure aus Para- und Marakaibobalsam, Illurinsäure aus Illurinbalsam) neben geringen Mengen von Resenen- und Bitterstoffen sind, wogegen im Gurjunbalsam die Harzsäuren mehr zurücktreten und hauptsächlich Resinole neben Resenen (zusammen 16—18 %; bestehend aus Hirschsohns Neutralkörper; Tschirchs Gurjunresinol und Gurjunresen) vorhanden sind. (Bezüglich der Nomenklatur dieser Harzbestandteile s. Einleitung zum 26. Kap.)

Diese durch wissenschaftliche Untersuchung der Harzbestandteile der echten und unechten Kopaivabalsame auf langwierigem Wege ermittelten Unterschiede in der Zusammensetzung der Harzanteile dieser Balsame werden rasch und einfach durch die von Dietrich ausgebildete Methode der Bestimmung der chemischen Konstanten (Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl) ermittelt, wie folgende Durchschnittszahlen zeigen:

	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl
Parabalsam	55,7	67,5	13,4
Marakaibobalsam	88,5	99,5	9,8
Illurinbalsam	59,0	68,5	9,5
Gurjunbalsam	8,5	17	8
Segurabalsam nach Utz	14,04	92,6	78,6
Segurabalsam nach Eibner	6,36	154,9	148,5

Es sind also mittels der chemischen Konstanten zwar nicht die einzelnen Sorten echter Kopaivabalsame voneinander, wohl aber diese selbst von den Surrogaten Gurjun- und Segurabalsam zu unterscheiden und auch Verfälschungen ersterer durch letztere nachweisbar.

b) Qualitative chemische Prüfungsmethoden.

1. Hier gibt zunächst das Verhalten der Kopaivabalsame zu einigen Lösungsmitteln und Reagentien gewisse, wenn auch nicht sichere Anhaltspunkte über die Echtheit und Reinheit. So wurde wiederholt auf das verschiedene Verhalten der Kopaiva- bezw. Gurjunbalsame gegenüber Petroläther (Sdp. 80%) hingewiesen und angenommen, daß Marakaibobalsam darin klar löslich sei, während alle übrigen Sorten damit größere oder geringere Ausscheidungen gäben. Nach Tschirch gibt es indes echte Marakaibobalsame, die in Petroläther nicht klar löslich sind. Es wurde beobachtet, daß Menge und Verhalten der entstehenden Ausscheidungen unverschnittene echte Kopaivabalsame von Gurjunbalsam unterscheiden lassen. Erstere geben keine, oder wie der Illurinbalsam starke, aber sich rasch zu Boden setzende, fast weiße flockige Ausscheidungen, letzterer stets bräunliche, sehr starke und lange Zeit suspendiert bleibende Ausfällungen. Segurabalsam kann auf diese Weise nicht nachgewiesen werden, da er sich in viel Petroläther bis auf eine schwache Trübung löst.

2. Die sogen. Ammoniakprobe nach Pettenkofer, Hirschsohn, Gehe & Co. und Bosetti diente lange Zeit als Prüfungsmethode für Kopaivabalsam und zum Nachweise von Kolophonium bezw. Terpentin als Verschnittmittel. Man nahm dabei an, daß nur Kolophonium bezw. Terpentin mit Ammoniak Gallerten bilden, Kopaivabalsame nicht. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Ammoniakseifen der betr. Harzsäuren. Nach Pettenkofer muß echter Kopiavabalsam mit $^1/_3$ seines Volumens an wässerigem Ammoniak geschüttelt eine klare Lösung geben. Nach der Pharmacopoea germanica Edit. III muß ein Teil Kopaivabalsam mit 10 Teilen Ammoniak gemischt eine mehr oder minder trübe schäumende Flüssigkeit geben, die nach eintägigem Stehen weder gelatinieren, noch eine gelatinöse Ausscheidung geben darf.

Beide Vorschriften scheinen vorauszusetzen, daß Kopaivabalsame im Gegensatze zu Terpentin und Kolophonium mit Ammoniak überhaupt nicht gelatinieren; dies ist nicht der Fall und war auch bei der Verwandtschaft beider Arten von Balsamen nicht vorauszusehen. Im gleichen Volumen Ammoniak lösen sich echte Kopaivabalsame allerdings noch klar auf, ohne nach einiger Zeit zu gelatinieren. Bei Anwendung von 10 Teilen Ammoniak ist die Möglichkeit der Gallertebildung nicht mehr gegeben. Schüttelt man dagegen mit dem doppelten Volumen Ammoniak, so erhält man sowohl mit reinem Para- wie auch bei Marakaibo- und Angosturabalsam gelbliche bezw. grünliche Gallerten. Echte Kopaivabalsame verhalten sich also unter diesen Versuchsbedingungen ganz ähnlich wie Lärchenterpentin und Kolophonium, doch ist die Gallerte hier nicht so steif wie bei letzterem und in Wasser leichter löslich.

Bei Nachprüfung der Geheschen Methode fand Walbum[1]), wie nach obigem erklärlich, daß der Nachweis von Kolophonium im

[1]) Pharmazeut. Zentralhalle 1907, S. 437—445.

Kopaivabalsam mittels Ammoniak nicht scharf ist, und daß das Gelatinieren des Kolophons durch den Kopaivabalsam beeinträchtigt wird.

Es kann indes die Ammoniakmethode in einer besonderen Modifikation bei Ausschluß von Kolophon zur Unterscheidung der reinen Kopaivabalsame untereinander vom Illurin- und Gurjunbalsam dienen. Schüttelt man nämlich die zu prüfenden Balsame mit zwei Volumen Ammoniak stark durch, so geben, wie oben erwähnt, Para-, Marakaibo- und Angosturbalsam steife Gallerten. Illurinbalsam bildet hierbei anfangs eine flockige, hellbräunliche Ausscheidung, die bei einigem Schütteln in sich steif wird, so daß das Ammoniak abgegossen werden kann; Gurjunbalsam liefert hierbei eine hellchokoladebraune, gar nicht gelatinierende Ausscheidung. Diese prägnanten Unterschiede beruhen auf den verschiedenen Gehalten dieser Balsame an freien Harzsäuren. Zusätze von Illurin- bezw. Gurjunbalsam zu den echten Kopaivabalsamen lassen sich nachweisen, wenn man die Proben nach dem Ammoniakzusatz mit ca. 6 Volumen Wasser versetzt und durchschüttelt. Die echten und reinen Balsame lösen sich hierbei zu nur schwach opaleszierenden schäumenden Flüssigkeiten; Illurin- und Gurjunbalsam bilden starke, fast weiße bezw. bräunliche Ausscheidungen. Sind echte Balsame mit letzteren verschnitten, so entstehen beim Wasserzusatze schwächere oder stärkere milchige, bei Anwesenheit von Gurjunbalsam stets bräunliche Trübungen. Nach dem D. A. III. wird die Echtheit der Kopaivabalsame nach Entfernung der ätherischen Öle im Wasserbade dadurch nachgewiesen, daß der Rückstand in 5 Teilen Ammoniak gelöst bei eintägigem Stehen nicht gelatiniert. Auch bei dieser Probe ist die Grenze, innerhalb welcher die Kopaivaharze gelatinieren, überschritten; denn die durch Destillation mit Dampf erhaltenen ölfreien Harze aus Para- und Marakaibobalsam gelatinieren mit 2 Volumen Ammoniak sehr stark, jene aus Illurin- und Gurjunbalsam nicht. Die Harzgallerten lösen sich in ca. 10 Vol. Wasser fast klar auf, Zusätze von fetten Ölen, Paraffinen usw. liefern bei der Ammoniakprobe und Wasserzusatz naturgemäß ebenfalls Ausscheidungen. Diese Beimengungen sind in dem mit Dampf nicht flüchtigen Anteil der Kopaivabalsame durch die Sebazinsäure-, Glyzerinprobe usw. nachweisbar.

Die älteren Methoden der Prüfung dieser Balsame nach Abdampfen des ätherischen Öles auf freiem Feuer sind unsicher, da völlige Entfernung der Öle besonders bei Gurjunbalsam hierdurch nicht verbürgt ist, bezw. diese sowie die Harze durch das Erhitzen Veränderungen erleiden können.

Der Nachweis des Kolophoniums kann in folgender Weise geführt werden: Der Balsam wird mit Sodalösung in der Wärme digeriert; nach dem Erkalten das Öl und die nicht sauren Harzbestandteile mit Äther aufgenommen; die wässerige Schichte mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Harzsäuren nach S t o r c h - M o r a w s k i geprüft. Starke und rasch verschwindende Violettfärbung zeigt Kolophon eindeutig an, da die echten Kopaivasäuren hierbei keine solche Farbenreaktion geben.

3. Zur Erkennung der Kopaivabalsame wurden auch die bei Öl- und Harzuntersuchungen eine Rolle spielenden Farbenreaktionen herangezogen. Bisher wurde nicht untersucht, welchen Bestandteilen dieser Balsame die Farbenreaktionen zukommen. Es wurde gefunden, daß die ätherischen Öle der Kopaiva- und Gurjunbalsame die alleinigen Träger der bekannten Farbenreaktionen dieser Balsame sind, während die Harzbestandteile nur schwache oder keine Färbungen liefern. (Näheres s. u. Farbenreaktionen der Kopaivaöle.)

Hierher gehört u. a. die Prüfung auf Marakaibobalsam des Deutschen Arzneibuches, III. Ausgabe. Hiernach wird der zu prüfende Balsam in 20 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einigen Tropfen eines erkalteten Gemisches von konz. Schwefel- und Salpetersäure versetzt, worauf keine Rotfärbung auftreten soll. Diese Probe ist ungenau. Es treten hier in allen Fällen Färbungen bezw. Trübungen und gefärbte Ausscheidungen auf, deren Intensität beim Gurjunbalsam am größten ist. Man erhält stets gefärbte Lösungen, wenn die genügende Menge Säure zugegeben wird. Bei Marakaibobalsam ist die Farbe rötlich braun, bei Parabalsam braunrot, bei Gurjunbalsam erst rot, dann tiefviolett. Setzt man nur zwei bis drei Tropfen Säure zu, so ist ein Unterschied zwischen Marakaibo- und Parabalsam überhaupt nicht zu bemerken. Diese Probe zeigt also zwar Gurjunbalsam an, erlaubt aber nicht, scharf zwischen Marakaibo-, Para- und Illurinbalsam zu unterscheiden, wie es denn zurzeit überhaupt keine Farbenreaktion gibt, mit der man die drei letzten Balsame auch nur annähernd unterscheiden kann. Auch diese Reaktion wird besser mit den Ölen ausgeführt. Sie ist zur Ausführung durch Laien weit unzweckmäßiger als die später zu erwähnende Salzsäurereaktion auf Kopaivaöle. Das gleiche gilt von der in jüngster Zeit von Ch. P. Vanderkleed[1]) aufgefundenen Reaktion, wobei der zu prüfende Balsam in Eisessig gelöst und mittels einer Pipette konz. Salpetersäure tropfenweise auf den Boden des Gefäßes gebracht wird und Gurjunbalsam sich durch das Auftreten einer purpurroten Färbung anzeigt.

Es muß hier wiederholt betont werden, daß die Untersuchung eines Kopaivabalsames und allgemein die der echten Balsame, bei welcher sie wie ein chemisches Einzelindividuum behandelt werden, als unzweckmäßig gelten muß. Da ferner die Kopaivaöle zurzeit physikalisch leichter und rascher zu charakterisieren sind als auf chemischem Wege, so wird eine wissenschaftliche und zugleich praktische eingehende Untersuchung von Kopaivabalsamen am rationellsten mit der Trennung von Öl- und Harzbestandteil durch Dampf, wie sie zum ersten Male im Jahre 1823 von Blanchet ausgeführt wurde, zu beginnen haben[2]). Wenn sich aus der nun folgenden Unter-

[1]) Chemiker-Zeitung 1908, 29, S. 193.

[2]) Die Trennung der Kopaivaöle vom Harzbestandteil des Balsames mittels Chloralhydrat nach Mauch ist nur bei Gurjunbalsam leicht ausführbar; nicht bei Para- und Marakaibobalsamen, weil bei diesen die Trennung von Öl- und Harzbestandteil durch das Chloralhydrat nur unvollständig bewirkt wird.

suchung der Öle Anhaltspunkte auf das Vorkommen von Verfälschung nicht ergeben haben, untersucht man die Harzrückstände auf das Vorhandensein nicht flüchtiger fremder Zusätze von fetten Ölen, Paraffinen, Kolophon usw. durch qualitative Proben und die Bestimmung der chemischen Konstanten. Zu dieser Abänderung der Untersuchungsmethode veranlaßten auch die wechselnden Gehalte der verschiedenen Kopaivabalsame an ätherischem Öl, welche die analytischen Konstanten der Harzbestandteile schwankend machen. Nach diesem Verfahren können auch die durch das Alter bedingten Unterschiede in den Zahlen, besonders bei dem sich rasch verändernden Gurjunbalsame besser beurteilt werden. Der Gehalt an ätherischem Öl wird zu Beginn jeder Untersuchung festgestellt. Diese Versuchsanordnung gilt nur für vollständige Untersuchung der Kopaivabalsame.

Die Kopaivaöle.

a) Allgemeine physikalische Eigenschaften.

Heutzutage finden, wie schon erwähnt, neben den Kopaivabalsamen vielfach deren Öle Anwendung in der Maltechnik. Es ist daher ihre Charakteristik ebenso wichtig geworden, wie die ihrer Balsame. Alle echten und unverschnittenen frisch destillierten Para- (Maranham)-, Marakaibo- und Angosturaöle sind fast farblos und besitzen angenehmen milden Obst- oder fruchtätherartigen Geruch, der verschieden von dem des Karyophyllens ist und lösen sich in 20 Teilen 90 % Alkohol nicht klar auf. Bestimmt von diesen unterschieden sind die Gurjunöle durch ihre meist intensiv schwefelgelbe Farbe, die ein charakteristisches Merkmal dieser Öle ist. Die Stärke der Färbung hängt wahrscheinlich vom Alter des Balsams ab, ferner von der Dauer der Dampfdestillation. Die zuerst übergehenden Anteile des Gurjunöles sind schwach gelb gefärbt, die folgenden schwefelgelb bis goldgelb. Durch wiederholte Destillation wird das Gurjunöl nicht farblos, sondern immer gelber erhalten. Diese Erscheinung beruht auf der starken Oxydationsfähigkeit desselben durch den Luftsauerstoff. Ähnliches Vergilben bemerkte Tschirch auch am Gurjunharze. Das Gurjunöl ist durch Destillation mit Dampf viel schwerer vom Harze zu trennen als die echten Kopaivaöle. Tschirch beobachtete nach 5 Monate langem Destillieren noch übergehendes Öl. Das Gurjunöl besitzt einen weniger angenehmen Geruch als die echten Kopaivaöle; er erinnert schwach an Pfeffer, also an Karyophyllen. In 20 Teilen 90 % Alkohol löst sich das Öl vollkommen klar auf. Auch das Illurinöl, welches zu den echten Kopaivaölen zu rechnen ist, konnte bisher bei der Destillation mit Dampf nicht farblos erhalten werden. Seine Farbe ist ein helles weingelb; durch Destillation über Natrium wird es farblos. Der Geruch ist obstartig, aber nicht so stark wie bei Paraöl. In 20 Teilen 90 % Alkohol ist dieses Öl nicht vollkommen löslich.

Die Siedegrenzen der Kopaivaöle liegen innerhalb 5—10°. Der Siedebeginn liegt bei den echten Ölen und Gurjunöl

bei ca. 255°. Die Para-, Marakaibo-, Angostura- und Illurinöle sieden innerhalb 255—263—265°.

Die untersuchten Gurjunöle zeigten sämtlich etwas engere Grenzen: 255—257—260°. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß beide Klassen von Ölen im wesentlichen einander verwandte Stoffe sind.

Die spezifischen Gewichte der echten Kopaivaöle (Para, Marakaibo und Angostura) schwanken zwischen 0,90 und 0,908; die der Gurjunöle zwischen 0,918 und 0,926 bei 18°, geben also genügende Anhaltspunkte zur Unterscheidung beider Klassen von Ölen voneinander. Das Illurinöl nähert sich im spez. Gew. den Gurjunölen, Gef. $s_{20} = 0,9168$.

Auch das Lichtbrechungsvermögen gibt einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Kopaivaöle. Die echten Öle zeigten 1,496—1,496; die Gurjunöle 1,50—1,502 bei 23°. Illurinöl: 1,507.

Über das optische Drehungsvermögen der echten und unechten Kopaivaöle findet man zurzeit sich wiedersprechende Angaben. Übereinstimmend wurde bei den Ölen aus echten sowie unechten Kopaivabalsamen Rotationsfähigkeit bemerkt, wogegen Tschirch ein Gurjunöl optisch inaktiv fand.

Die Richtung der Drehung war bei den an der Versuchsanstalt für Maltechnik in München untersuchten Ölen aus Para-, Marakaibo- und Angosturabalsam ausnahmslos nach links. Von sechs Ölen aus Gurjunbalsamen drehten dagegen drei nach links und drei nach rechts [1]). Man kann also bei echten Kopaivaölen Linksdrehung voraussetzen, die auch das englische Arzneibuch von 1898 und die Amerikanische Pharmacopeia VIII verlangen. Neueste Untersuchungen von Schimmel & Co., Leipzig (Bericht 1905) und von G. Weigel [2]) ergaben an einer größeren Reihe echter Kopaivaöle übereinstimmend Linksdrehung. Dagegen scheint man bezüglich des bei echten Kopaivaölen vorkommenden höchsten Drehungsvermögens zurzeit noch im Zweifel zu sein. Im allgemeinen ist die Rotation der echten Kopaivaölen weit geringer als die der Gurjunöle. Die diesseits gefundenen Werte für echte Öle bewegen sich von — 8° 59′ — 19° 51′ im 100 mm Rohr. Nach Parry und der britischen Pharmacopoe sind die Grenzen — 14° bis — 17°; nach Weigel — 6° 30′ bis — 28°. Als niedrigsten Wert fanden Schimmel & Co. (Ber. 1905) bei einem Angosturaöl die Drehung — 2° 20′; als höchste bei einem als echt bezeichneten Paraöl — 78° 48′. Es geht auch aus den diesseitigen Untersuchungen hervor, daß eine Drehung von — 14° nicht als unterste Grenze für echte Kopaivaöle gelten kann. Schimmel & Co. nehmen — 7°, Weigel — 5° an. Nach den Resultaten eigener Untersuchungen an Kopaiva-Balsamölen großer Importfirmen sind die Methoden zur Wertbestimmung dieser Balsame und Öle zurzeit noch nicht so exakt ausgebaut, daß nicht ausnahmsweise unrichtige Bezeichnungen vorkämen. So zeigte bei einem als Marakaibo be-

[1]) Vgl. Gildemeister & Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899, S. 660.

[2]) Pharmazeut. Zentralhalle 1908, S. 130.

zeichneten Balsam das Öl eine Drehung von — 57° 39′; das Öl aus einem als Parabalsam fakturierten Balsam die Drehung — 69° 15′. Andererseits lieferten beglaubigte Gurjunöle folgende Rotationen:

α D 17 = — 65° 49′; + 76° 20′; + 58° 0′; + 78° 28′ und — 84° 5′.

Gurjunöle zeigen also das Doppelte bis Dreifache der Drehung der echten Kopaivaöle, was mit ihrem höheren spez. Gewichte und der größeren Refraktion übereinstimmt.

Es liegt also nahe, anzunehmen, daß in jenen Fällen, wo bei den Ölen aus als Para- beziehungsweise Marakaibo- bezeichneten Balsamen höhere Drehung gefunden wurde, als diesem zukommt, es sich um Verschnitt mit Gurjunbalsam handelte. In den erwähnten Fällen wurde tatsächlich die Anwesenheit von Gurjunöl in allen Ölen der betr. Versuchsreihe nachgewiesen. Das Öl aus einem Illurinbalsam von Worlée-Hamburg, zeigte + 37° 48′. Die Rotation dieser Öle scheint also in der Mitte zwischen den beiden genannten zu stehen.

b) Chemische Eigenschaften.

Trotz zahlreicher Untersuchungen von Blanchet, Soubeiran und Capitaine, Brix, Wallach, Schimmel & Co., Tschirch u. a. ist weder die Zusammensetzung der Kopaiva- noch der Gurjunöle auch nur annähernd aufgeklärt. Bekannt ist folgendes: Beide bestehen zur Hauptsache aus Terpenkohlenwasserstoffen, von Souberan und Capitaine mit dem Sammelnamen Copaiven bezeichnet. Strauß ermittelte 1868 durch Bestimmung der Dampfdichte, daß ein Kohlenwasserstoff aus Marakaibobalsam zu den Sesquiterpenen gehört und gab ihm die Formel $C_{20}H_{32}$. Er sprach schon die Ansicht aus, daß das Gurjunöl ähnlich zusammengesetzt sei. Daß dieses Terpen ein einheitlicher Stoff sei, ist indes bisher nicht bewiesen. Im Jahre 1892 fand Wallach in einem Kopaivaöl das Sesquiterpen Karyophyllen $C_{15}H_{24}$, welches auch im Nelkenöl vorkommt. Eibner und Scheller erhielten dasselbe Terpen in etwas geringerer Ausbeute auch aus Gurjunöl in Form des bei 90° schmelzenden Hydrates und des Nitrosochlorides. Die relativ geringen Ausbeuten in beiden Fällen deuten darauf hin, daß dieses Terpen keineswegs der einzige Bestandteil der Kopaivaöle ist. Neuerdings fand Umney, daß das Illurinöl etwas anders zusammengesetzt ist als die obigen verwandten Öle. Ferner fanden Van Italie und Nieuvland im Surinamöl das Kadinen und einen festen Sesquiterpenalkohol und machten die Anwesenheit von zwei Sesquiterpenen wahrscheinlich. Endlich fand Eibner im Para-, Marakaibo-, Angostura-, Illurin- und Gurjunöl je einen mit Bisulfit ausziehbaren festen Bestandteil in geringer Menge. Daß die Hauptbestandteile der Kopaivaöle Terpene sind und die zuletzt erwähnten Verbindungen quantitativ zurücktreten, geht auch daraus hervor, daß sie über Natrium ohne starke Verharzung destilliert werden können. Hierbei beobachtete Brix im Jahre 1881 die Bildung eines blauen Öles aus einem Marakaiboöle. Wiederholung dieses Versuches mit verschiedenen Kapaivaölen

ergab, daß die Gurjunöle am meisten von diesem blauem Öle liefern, das nach Brix ein „Hydrat des Kopaivaöles" ist.

Die Jodzahlen der Kopaivaöle geben Anhaltspunkte zur Unterscheidung der echten Öle von Gurjunölen, wie folgende Tabelle zeigt:

Öl aus:	Jodzahl n. Waller
Illurinbalsam von Worlée	245,8
Parabalsam von Schimmel & Co.	268,4
Angosturabalsam von Schimmel & Co.	316,8
Marakaibobalsam von Brückner & Lampe	295,5
„ von Worlée	329,6
„ von Schimmel & Co.	324,3
Engl. Angosturaöl	303,5
„ Maranhamöl	310,7
Paraöl von Gehe & Co.	316,2
Gurjunbalsam von Sachse & Co.	522,8
„ von Worlée & Co.	473,2
„ von Brückner & Lampe	496,8
Gurjunöl von Schimmel & Co.	483,3

Mit den höheren Jodzahlen der Gurjunöle hängt auch ihre kürzere Trockendauer zusammen.

c) Farbenreaktionen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Farbenreaktionen der Kopaivabalsame durch die darin enthaltenen Öle verursacht sind. Die Übersicht über diese Reaktionen und ihren Wert ist durch ihre große Zahl sehr erschwert. Hier soll zunächst nur die Liebermann-Storch-Morawskische Farbenreaktion erwähnt werden, welche bei richtiger Ausführung die echten Kopaivaöle von den Gurjunölen bestimmt zu unterscheiden gestattet. — Man verwendet nur einen Tropfen des zu prüfenden Öles in ca. 2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und setzt nun einen Tropfen einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 zu. Sämtliche untersuchte echte Kopaivaöle, also: Para- oder Maranham, Marakaibo-, Angostura- und Illurinöl, weisen hierbei einen rasch nacheinander folgenden Farbenwandel von hellgelb in rötlich-violett bis grünlich-blau bezw. schwärzlich-blau auf. Wesentlich ist hierbei zunächst, daß diese Farbenreaktionen stets mit dem Auftreten gelber Färbung beginnen. Besonders brillant ist diese und ihr Übergang in Grün bei Illurinbalsamöl. Ferner unterscheiden sich diese Öle ganz wesentlich vom Gurjunöl dadurch, daß alle Färbungen relativ schwach sind, so daß die Flüssigkeit durchsichtig bleibt. Das Karyophyllen aus Nelkenöl liefert bei dieser Probe eine schwach gelbe, nach einiger Zeit in schwach rotviolett oder schmutzig-grünlich übergehende Färbung. Die Gurjunöle oder mit diesem verschnittenen echten Kopaivaöle geben dagegen eine rasch verschwindende gelbe, dann tief violette und zuletzt charakteristisch königsblaue Färbung, die sich von den oben erwähnten blauen Tönen allein schon durch die Intensität unterscheidet. Die Flüssigkeit erscheint undurchsichtig.

Die von Rosenthaler[1]) auf die Kopaivabalsame angewandte Vanillin-Salzsäurereaktion nach Hartwich und Winkel übertrifft

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, S. 292.

die obige Reaktion keineswegs an Schärfe; doch zeigt eine nach dem Erkalten der Mischungen nach einiger Zeit auftretende Färbung Gurjunöl an. Die Thurnersche Reaktion [1]), wonach das in Eisessig gelöste Öl mit einem Tropfen 10% Natriumnitritlösung gemischt und die Mischung über konz. Schwefelsäure geschichtet wird, ist für Laien nicht leicht ausführbar. Das Soltsiensche Reagens, Zinnchlorür und Salzsäure kann durch das nachfolgende einfachere ersetzt werden:

Die Salzsäurereaktion auf Gurjunöl. Es wurde gefunden, daß alle Gurjunöle, oder mit diesen verschnittene echte Kopaivaöle beim Schütteln mit Salzsäure (1:1) diese sofort gelb, dann in rascher Folge orange und tiefkirschrot färben. Innerhalb mehrerer Stunden ist die Salzsäure undurchsichtig braun purpurn gefärbt. Weder Para-, Marakaibo-, noch Angostura- und Illurinöl zeigen diese Färbungen innerhalb der gleichen Zeit in annähernd gleichem Grade. Es traten hier nach mehrstündigem Stehen mitunter schwache Rosafärbungen auf. Das Karyophyllen, in dem man den Verursacher dieser Farbenreaktion vermuten könnte, gibt nur schwaches Rosa; ebenso Elemiöl und die Brandöle von Kopalen und Bernstein; doch sind diese Färbungen deutlich bräunlichrot. Die Salzsäurereaktion geben nicht: Terpentinöl, Lavendel-, Rosmarin- und Spiköl. Nelkenöl färbt die Salzsäure erst nach mehreren Stunden schwach rosa. Kienöl färbt sie bekanntlich rotbraun.

Diese Reaktion kann sowohl wegen der Einfachheit ihrer Ausführung als wegen ihrer Schärfe als bester qualitativer Nachweis für Gurjunöl gelten. In einem indifferenten Verdünnungsmittel wie Petroleum können noch 5% Gurjunöl mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Diese Reaktion dient auch zum Nachweis von Gurjunbalsam als Verschnittmittel.

Es wurde vor einigen Jahren von Dohme und Engelhardt [2]) ermittelt, daß, wenn man Gurjunbalsam bezw. sein Öl einige Zeit mit Wasser schüttelt, an dieses eine Substanz abgegeben wird, welche auf Zusatz von Salzsäure sich durch Rotfärbung derselben anzeigt. Die hierbei auftretenden Färbungen sind aber relativ schwach. Es wurde von mir gefunden, daß sogar durch längeres Kochen des Gurjunöls mit Wasser der die Salzsäure färbende Bestandteil nur zum geringsten Teile entzogen wird. Die Anordnung des Versuches nach Dohme und Engelhardt bedeutet daher weder eine Vereinfachung noch eine Verschärfung dieser Reaktion, die bei ihrer Einfachheit von jedem Laien leicht ausgeführt werden kann. Der Versuch, die jene Färbung hervorrufende Substanz durch fortgesetztes Ausschütteln des Gurjunöles mit verdünnter Salzsäure zu entfernen, gelingt zwar nach längerer Zeit vorübergehend, es bilden sich aber stets neue Mengen des die Salzsäure färbenden Stoffes [3]).

[1]) Pharmazeut. Zentralhalle 1907, S. 424.

[2]) Pharmazeut. Zentralhalle 1905, S. 231.

[3]) Eine ähnliche Farbenreaktion geben die Gurjunöle beim Schütteln mit Schwefelsäure (1:5). Es tritt nach ca. ½ St. ein deutliches Rosa auf. Die echten Kopaivaöle färben sich mit diesem Reagenz nicht. Diese Probe ist wegen ihrer geringen Intensität weniger zu empfehlen als die mit Salzsäure (1:1).

d) Maltechnische Eigenschaften der Kopaivabalsame und Gurjunbalsame bezw. ihrer Öle.

Die Kopaivabalsame sind wie alle echten Balsame natürliche Essenzlacke. Der Ölanteil ist das hauptsächlich Sauerstoff aufnehmende und daher trocknende Prinzip derselben. Sämtliche Kopaivaöle trocknen in dünner Schichte auf Glas zu glänzenden Häutchen auf, die innerhalb vier Tagen klebefrei trocknen und durch Handwärme nicht mehr erweichen. Rosmarin-, Spik- und Lavendelöl trocknen langsamer als Kopaivaöle. Gurjunöl trocknet etwas rascher als die echten Paraöle. Die eingetrockneten Kopaivaöle sind keineswegs elastisch, sondern zerstäuben beim Ritzen mit dem Messer. Nach 5—6 Tagen liefen sie häufig blau an und wurden teilweise trübe. Dagegen sind die ölfreien Kopaiva- und Gurjunharze zwar bei niedriger Temperatur ebenfalls etwas spröde, erweichen aber in Handwärme. Ihre auf Glasplatten verdunsteten Lösungen in Chloroform bilden innerhalb drei Tagen glatte glänzende, nicht trübe werdende, beim Ritzen Späne liefernde, aber in Handwärme erweichende Überzüge.

Je nach dem Harzgehalte trocknen also die Kopaivabalsame halbspröde oder spröde auf. Ein zwei Monate alter Anstrich von Marakaibobalsam splitterte und verstäubte beim Ritzen. Die Kopaivaharze und auch die eingetrockneten Kopaivaöle sind in Alkohol relativ leicht löslich zum Unterschiede von eingetrocknetem Leinöl usw. Die bevorzugte Stellung, welche Pettenkofer dem Kopaivabalsam in der Ölmalerei zuwies, beruht zunächst auf seinem Verhalten gegen Wasser. Er kann nach Pettenkofer tagelang mit Wasser gekocht werden, ohne seine ölige Konsistenz zu verlieren. Es soll hierbei Parabalsam in Marakaibobalsam übergehen, d. h. ersterer wird dickflüssiger. Gewöhnliche Harzfirnisse oder Terpentine erstarren hierbei zu undurchsichtigen Massen. Es kann indessen aus diesem Verhalten kein zwingender Schluß auf die Güte der Kopaivabalsame und Öle als Firnisse und Malöle gezogen werden. Ihre Sprödigkeit ist entschieden ein Nachteil, daher muß die Anwendung sparsam erfolgen. Der Gehalt dieser Balsame an bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunstendem durch Sauerstoffaufnahme trocknendem ätherischen Öl bedingt ihr längeres Naßbleiben. Auf diese Weise vermag der Kopaivabalsam und sein Öl besser und tiefer in die oberen Schichten eines blind gewordenen Bildes einzudringen, als etwa gewöhnliche Bilderfirnisse und so, sowie vermöge seiner Eigenschaft, durch Alkoholdämpfe quellbar zu sein, die Regenerierung derselben nachhaltiger zu besorgen als erstere. Die gleiche Eigenschaft macht ihn auch zur Heilung der Ultramarinkrankheit geeignet. Kopaivabalsam läßt sich also in allen Fällen anwenden, wo die gewöhnliche Alkoholdämpfung nach Pettenkofer nicht ausreicht, um den verloren gegangenen molekularen Zusammenhang der oberen Schichten eines blind gewordenen Ölgemäldes wiederherzustellen. Auch verbraucht man, da er nicht verdunstet, bei seiner Verwendung als Bilderüberzugslack viel geringere Mengen als von anderen Firnissen. Pettenkofer benützte daher den Kopaivabalsam auch als Nährmittel für Ölbilder besonders von der

Rückseite her, wozu man früher Leinöl in mißbräuchlicher Weise anwandte.

Interessant erscheint, daß die Kopaivaöle, obwohl unter Sauerstoffaufnahme trocknend wie die fetten trocknenden Öle, nicht wie diese in dicker Schichte Runzelbildung zeigen, ja sie sogar bei diesen verhindern können. Gemische von Leinöl und Paraöl mit 33—40% von letzterem runzelten nur sehr wenig; solche mit 50% Paraöl behalten innerhalb derselben Zeit, in der Leinöl schon stark verrunzelt ist, vollkommen ebene Oberfläche. Es liegt auf der Hand, daß diese Erscheinung maltechnisch wertvoll ist und pastoses Arbeiten, wo es nötig ist, ohne nachteilige Folgen gestattet. Allerdings wird hierbei das Trocknen etwas verzögert. Die Ursachen dieser beachtenswerten Erscheinung liegen wahrscheinlich in der geringen Viskosität, dem geringeren spez. Gewichte und der größeren Kapillarität dieser Öle gegenüber den fetten Ölen, vielleicht auch in ihrer lebhafteren Sauerstoffaufnahme. Es scheinen die Kopaivaöle in solchen Gemischen aus tieferen Schichten an die Oberfläche zu treten und so das in der Ölmalerei so erwünschte Austrocknen der Farbe aus der Tiefe zu bewirken. Außerdem ziehen sich die Kopaivaöle beim Trocknen stets am Gefäßrande in die Höhe. Sie haben also eine den fetten Ölen entgegengesetzte Art der Bewegung beim Eintrocknen und es scheint die glatte Oberfläche eingetrockneter Gemische beider Öle durch Kompensation dieser beiden Bewegungen zustande zu kommen.

Die eingetrockneten Kopaivaöle und Balsame sind, wie schon angedeutet, zum Unterschiede von Linoxyn in Alkohol löslich, eine Eigenschaft, die bei ihrer Verwendung als Bilderüberzüge vorteilhaft ist. Verwendet man sie im Bilde selbst, so können sie nur bei zu reichlicher Anwendung zu Mißständen beim Regenerieren nach Pettenkofer Anlaß geben. Wichtiger ist, auf Sparsamkeit in ihrer Anwendung wegen der Sprödigkeit ihrer eingetrockneten Schichten zu halten.

Verhalten des Gurjunbalsames und seines Öles.

Ganz abweichend von den echten Kopaivabalsamen und Ölen verhält sich maltechnisch der ostindische Gurjunbalsam und das aus ihm gewonnene Öl. Sie teilen zwar die erwähnten allgemeinen schätzenswerten Eigenschaften der echten Balsame und Öle, besitzen aber außerdem eine weitere, die sie in der Ölmalerei unverwendbar macht, nämlich das äußerst rasche und starke Vergilben, richtiger Verbräunen beim Eintrocknen. Diese Erscheinung tritt in dünnen Schichten schon innerhalb 3—4 Wochen in solcher Stärke auf, daß mit diesem Balsame oder Öle gemalte Bilder in kurzer Zeit wertlos sein würden. Der Träger dieser Eigenschaft der Gurjunbalsame ist das Gurjunöl, dessen Oxydation an der Luft mit dieser starken Farbenveränderung verbunden ist. Sie wurde zuerst von Dr. Fiedler und Behrendt an dem Öle eines als Kopaivabalsam bezogenen Balsames bemerkt. In der Versuchsanstalt für Maltechnik in München wurde dieses Öl als Gurjunöl erkannt.

Es ist zurzeit weder der Bestandteil des Gurjunöles bekannt, welcher das Vergilben verursucht, noch eine Methode gefunden, ihn zu entfernen. Nachgewiesen ist, daß weder das Karyophyllen, noch der aldehydartige Bestandteil im Gurjunöl an der Luft vergilben.

Die Erkennung von Gurjunbalsamen und -Ölen ist nach obigem heutzutage auch für Laien leicht und mühelos durchführbar. Vergilbt der Aufstrich eines als Kopaivabalsam bezeichneten Balsames oder eines gelben sogen. Kopaivaöles in dünner Lage auf Porzellan gestrichen innerhalb 3 – 4 Wochen sehr stark und färbt eine Probe des Balsames oder Öles mit Salzsäure (1:1) geschüttelt diese sofort gelbrot und nach einigen Minuten kirsch- bis purpurrot, so lag Gurjunbalsam oder sein Öl, bezw. eine Verschnittsorte vor. Auf diese Weise und mittels der sonstigen hier erwähnten chemischen und physikalischen Methoden konnten von 16 Sorten von Kopaivabalsamen bez. Ölen, die teils von großen Importfirmen bezogen, teils von Herrn Behrendt zur Verfügung gestellt waren, drei als unrichtig bezeichnet erkannt werden. Es geht indessen aus diesen Untersuchungen hervor, daß auch heutzutage noch echte und reine Kopaivabalsame bezogen werden können. Die nachfolgenden Kilopreise für echte und unechte Kopaivabalsame erklären die Nachfrage nach billigeren Ersatzmitteln:

Parabalsam 7,50 bis 8 M.; Marakaibobalsam 8 M.; Curjunbalsam 1,50 bis 2 M.; Illurinbalsam 1,50 bis 2 M.; Segurabalsam 0,40 M.; Parabalsam 14,50 M.; Gurjunbalsamöl 4 M.

Unter diesen muß der Segurabalsam für maltechnische Verwendung ausgeschlossen bleiben, da er zu stark gefärbt ist und nicht trocknet. Es käme, da Gurjunbalsam und sein Öl wegen des Vergilbens ebenfalls nicht verwendbar sind, nur noch der Illurin- oder Afrikanische Kopaivabalsam in Betracht. Es wurde beobachtet, daß dieser sich leicht klären läßt. Das Öl dieses Balsames ist nach dem Destillieren farblos und vergilbt in derselben Zeit wie Gurjunöl nicht, verhält sich also wie Para-, Marakaibo- und Angosturaöl. Die Trockenzeit ist, wie die relativ niedrige Jodzahl dieses Öles anzeigt, etwas länger als bei den übrigen echten Kopaivaölen. Es bestünde also Aussicht, künftig den Illurinbalsam und sein Öl an Stelle von Para- und Marakaibobalsam maltechnisch zu verwenden. Allerdings erhöht die relativ geringe Ausbeute an Öl (33—44 %) den Preis desselben unverhältnismäßig und außerdem ist gegenwärtig die Menge des in Handel kommenden Illurinbalsames so gering, daß lohnende Verwendung desselben für die Zwecke der Maltechnik zurzeit nicht abzusehen ist.

3. Die Elemibalsame.

Die übliche Bezeichnung dieser Naturprodukte als Harze ist unzutreffend. Die verschiedenen Elemisorten enthalten relativ beträchtliche Mengen von ätherischem Öl (bis zu 30 %), so das weiche Manilaelemi. Sie sind daher zu den Balsamen zu rechnen. Man unterscheidet eigentliche Elemiarten und Anime. Nach Tschirch teilt man die Elemi in solche mit und ohne kristallinische Bestand-

teile ein. Außerdem kennt man weiche und harte Sorten. Tschirch untersuchte Elemiarten verschiedener Herkunft wie aus Manila, Java, Yukatan, Kamerun, Brasilien, Ostafrika, Mauritius usw. Fast alle sind durch einen starken, aber sehr angenehmen Geruch ausgezeichnet, der von ihrem ätherischen Öle, dem Elemiöle, herührt. Er erinnert gleichzeitig an Terpentin, Dill und Zitronenöl. Für maltechnische Zwecke kommt fast nur das weiche Manilaelemi in Betracht. Es stammt von Canarium commune, wird hauptsächlich auf Luzon (Philippinen) gewonnen und enthält bis 30% ätherisches Öl. Daher hat es etwa Honigkonsistenz. Dieser Balsam wurde in letzter Zeit hauptsächlich von Tschirch untersucht. Frisches weiches Manilaelemi ist fast farblos und etwa von der Lichtdurchlässigkeit dicken Stärkekleisters. Es enthält schon in diesem Zustande kristallinische Bestandteile, die ihm die völlige Durchsichtigkeit benehmen. Bei längerem Lagern vermehren sich diese Ausscheidungen, wodurch Konsistenz und Undurchsichtigkeit sich erhöhen. Das Manilaelemi ist im wesentlichen ein Resenharz. Neben dem Resen enthält es die Elemisäuren, dann eine alkoholartige Substanz Amyrin in zwei Modifikationen und α-Bryoidin neben Jkacin. Von diesen Bestandteilen ist nur das Resen nicht kristallinisch. Tschirch isolierte aus weichem Manilaelemi folgende Mengen dieser Bestandteile:

α-Elemisäure	13—16%
β-Elemisäure	8—10%
α u. β-Manamyrin	20—25%
Bryoidin	0,8— 1%
Resen (Maneleresen)	30,—35%

Der Rest ist Elemiöl. Dieses ist farblos, sehr lichtbrechend: ($n = 1{,}4716$) und von sehr angenehmem Geruch. Es hat das spez. Gewicht 0,85—0,9, ist rechts drehend $[\alpha_D^{20} = 52^0\ 17']$ und siedet zwischen 160—260°. Das Elemiöl kann durch Destillation nicht gereinigt werden, da es hierbei nicht unverändert bleibt, sondern sich unter Zersetzung, die sich durch Wasserabspaltung kund gibt, bräunt. Wallach fand im Elemiöle das Terpen d-Phellandren außerdem viel Dipenten und beträchtliche Mengen von sauerstoffhaltigen Ölen der Terpenreihe von Alkoholcharakter. Diese sind es, welche sich beim Destillieren des Öles zersetzen. Jüngst fand Semmler im Elemiöle einen hochsiedenden flüssigen Anteil, der schwerer als Wasser ist und Elemicin genannt wurde. Er stellt ein kompliziertes Benzolderivat dar.

Das Elemiöl ist demnach ähnlich wie Terpentinöl ein Gemenge verschiedener Terpenkohlenwasserstoffe; unterscheidet sich von diesem aber durch den beträchtlichen Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Es verdunstet, da es relativ hohe Siedegrenzen besitzt ähnlich den Kopaivaölen, bei gewöhnlicher Temperatur kaum und trocknet durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein. In dünner Schicht auf Glasplatten ausgebreitet trocknet es in 2 Tagen klebefrei. Das Elemiöl wird in der Kunstmalerei zuweilen an Stelle von Spik- oder Lavendelöl als Malmittel verwendet.

Das weiche Elemi von Manila dient zurzeit hauptsächlich als Zusatz zu bestimmten gewerblichen Lacken, u. a. bei lithographischen Umdruckfarben usw. Auf Glasplatten gestrichen trocknet es in ca. 2 Tagen klebefrei auf und wird hierbei infolge der stattfindenden Ausscheidung der obengenannten Bestandteile in kristallinischer Form matt und trübe. Derartige erhärtete Aufstriche werden beim Betupfen mit Alkohol undurchsichtig weiß durch Ausscheidung der kristallinischen Bestandteile. Hierbei wird die ganze Schichte weich und kann leicht weggenommen werden. Das weiche Elemi eignet sich daher trotz seiner sonstigen guten Eigenschaften als neutrales Harz nicht als alleiniges Bindemittel für Farben, da es diese matt und stumpf auftrocknen läßt und da infolge des Erweichens durch Alkohol die betr. Bilder bei dem Versuche der Regenerierung nach Pettenkofer vollständig ruiniert werden würden, weil mit der Firnisschichte auch die Bildschichte durch den Alkohol gequellt würde. Das Elemi, welches im Mittelalter medizinische Verwendung fand, dient heute vielfach als Zusatz zu Ölfarben (Büttner).

26. Kapitel.

Die Harze.

Einleitung.

Unter Harzen in wissenschaftlichem Sinne[1]) versteht man die bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Wasser unlöslichen, in organischen Lösungsmitteln ganz oder teilweise löslichen, mit Dampf nicht flüchtigen, meist amorphen physiologischen oder pathologischen Ausscheidungsprodukte der Harzbehälter von Nadel- und Laubhölzern, deren ätherische Öle entweder verharzt, oder auf künstlichem Wege entfernt sind. Eine Anzahl natürlicher Harze enthält geringe Mengen unveränderter ätherischer Öle. Was die Bildungsweise der Harze anlangt, so sind sie wahrscheinlich Umwandlungsprodukte der von den betr. Pflanzen produzierten ätherischen Öle durch den Luftsauerstoff oder auch durch Polymerisation. Erstere Annahme findet ihre Stütze in der Tatsache, daß diese Öle der Luft ausgesetzt unter Aufnahme von Sauerstoff in feste den natürlichen Harzen ähnliche Produkte übergehen.

Allgemeine Eigenschaften; chemische Zusammensetzung; Einteilung. Fast alle Harze stellen keine einzelnen Stoffe dar, sondern sind ebenso wie die fetten und ätherischen Öle zumeist Gemische wechselnder Mengen chemisch und physikalisch verschiedener Harzkörper. Es hat daher die Beurteilung der Harze von dem Gesichtspunkte auszugehen, daß in denselben Stoffe vorkommen, die ihrem Verwendungszwecke mehr oder weniger entprechen.

[1]) Unter der Bezeichnung „Harz" im technischen Sinne versteht man nur das gemeine Harz, Fichtenharz oder Kolophonium. Ein Harzlack im technischen Sinne ist daher ein Lack, welcher Kolophon enthält.

Man kann die Harze nach verschiedenen Merkmalen einteilen, so z. B. zunächst nach dem Alter in fossile, d. h. in früheren geologischen Zeiten entstandene (Bernstein und die harten Kopale), und in rezente, d. h. aus gegenwärtig noch existierenden Bäumen gewonnene. Ferner nach den Stammpflanzen in Harze von Nadelhölzern (Koniferenharze) wie Kolophonium, Sandarak, Galipot, Bernstein und einige Kopale, und in Harze von Laubbäumen (Mastix, Dammar, Kopale, Schellack usw.); sodann nach der physikalischen Beschaffenheit in Weichharze und Hartharze und endlich nach den chemischen Eigenschaften und der Zusammensetzung, soweit diese schon bekannt ist. Trotz zahlreicher Untersuchungen über diesen Gegenstand besitzt man heutzutage noch keine absolut sicheren Methoden zur Erkennung und Wertbestimmung der Harze. Die Ursachen hiervon liegen in der Schwierigkeit der Isolierung und Charakterisierung der einzelnen Gemengteile der verschiedenen Harze, welche dadurch verursacht ist, daß wenige Bestandteile dieser fast ausnahmslos amorphen Stoffe in kristallisiertem Zustande erhältlich und so bestimmbar sind. Es wurde daher dieses Kapitel der organischen Chemie mehr als irgend ein anderes vernachlässigt. Erst in neuester Zeit nahmen einige Forscher die Versuche zur chemischen Analyse der Harze wieder auf. Unter diesen sind besonders Tschirch und Dietrich zu nennen.

Alle Harzgemengteile sind Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die einzelnen bereits erforschten Harzkörper gehören folgenden Klassen von organischen Verbindungen an: 1. Säuren, 2. Alkohole, 3. Ester. Nach Tschirch werden diese Verbindungen als Resinolsäuren d. h. Harzsäuren (resina = Harz) Resinole und Resinotannole d. h. Harzalkohole, und Resine d. h. Harzester, also Verbindungen von Harzsäuren mit Harzalkoholen bezeichnet. In fast allen Harzen kommt noch eine vierte Art von Gemengteilen vor, die Resene, unverseifbare Verbindungen noch unbekannter chemischer Zusammensetzung. Daneben finden sich als Beisubstanzen vielfach Bitterstoffe. Sticktoffhaltige Verbindungen kommen in den Harzen mit Ausnahme des Japanlackharzes nicht vor. Die sog. Gummiharze, welche häufig als besondere Klasse aufgeführt werden, sind Gemische von Harzen und Gummiarten. Hierher gehört das schon erwähnte Farbharz Gummigutt[1]).

Die meisten Harze sind Gemische von freien Harzsäuren, Harzestern und Resenen. Doch variiren die Mengen der einzelnen dieser Bestandteile so stark, daß hierauf eine Einteilung der Harze nach ihrer allgemeinen chemischen Zusammensetzung nicht gegründet werden kann. Da die Harze sowohl säure- als esterartige (verseifbare) Anteile besitzen, so können zu ihrer Charakterisierung die analytischen Methoden der Fettanalyse herangezogen werden; nämlich die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen.

Nach Dieterich sind die Säurezahlen der gebräuchlichsten in der Malerei verwendeten Harze und Mittel folgende:

[1]) In England werden die Harze vielfach als Gummi (Gums) bezeichnet, so z. B. Copal gum; diese Bezeichnung ist wissenschaftlich unrichtig.

Kolophonium	146—176	Schellack	47—73
Sandarak	140—150	Roter Angolakopal	46
Manillakopal	136	Roter Akrakopal	31
Mastix {Bombay	100—140	Dammar	30
Mastix {Levantinisch	44— 65	Bernstein	15—34
Zanzibarkopal	60— 65	Geschmolzener Bernstein	0 (?)

Hiernach ergibt sich von selbst die im folgenden eingehaltene Einteilung der natürlichen Harze in solche von hohem und in solche von niedrigem Gehalte an Harzsäuren, d. h. in saure Harze und neutrale Harze. Diese Einteilung erscheint auch vom praktischen Standpunkte aus zweckmäßig, da die neutralen, also hauptsächlich aus Resinen und Resenen bestehenden Harze im allgemeinen die besten, durch Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien und Agentien ausgezeichneten sind, während eine Reihe von hauptsächlich aus Harzsäuren bestehenden also sauren Harzen als minderwertig gelten müssen. Bei der großen Verschiedenheit der Eigenschaften der Harzsäuren einzelner saurer Harze ist diese Regel nicht ohne Ausnahme. Es sind z. B. die sauren Kopale und Kolophonium sehr verschiedenwertig, da die Fichtenharzsäuren schlechtere Eigenschaften besitzen als die Kopalsäuren.

Die wichtigsten Bestandteile der Harze bilden die Resene, d. h. die weder durch Säuren noch durch Laugen veränderbaren neutralen Anteile derselben. Es ist daher vom chemischen Standpunkte aus gerechtfertigt, die Bewertung eines Harzes nach seinem Gehalte an Resenen vorzunehmen. Diesen stehen an Güte am nächsten die Resine, d. h. die verseifbaren natürlichen Harzester.

Diese Einteilung der Harze bietet also für ihre technische Beurteilung immerhin brauchbare Anhaltspunkte, vorausgesetzt, daß sie durch die praktische Probe (Lackprüfungsmethoden, ergänzt wird.

I. Saure Harze.

Hauptsächlich Harzsäuren, Resinolsäuren enthaltend.

a) Natürlich vorkommende Koniferenharze.

1. Galipot.

Barras oder Scharrharz.

Galipot ist das natürliche halbharte bis harte Sekret der Seestrandkiefer, die in Frankreich (Dép. „des Landes") ausgebeutet wird. Der Terpentin dieser Pflanze ist der sogen. Bordeauxterpentin. Galipot bildet honig- bis bernsteingelbe drusige, teilweise kristallinische Massen von angenehm harzigem Geruch und besteht hauptsächlich aus Pimarsäure, etwas Resen und wenig ätherischem Öl. Es dient seit alter Zeit zur Herstellung von Lacken und unterscheidet sich von dem Kolophonium bestimmt dadurch, daß es die Storchsche Farbenreaktion nicht gibt (s. u. Kolophonium). Außerdem liefert die Pimarsäure des Galipots ein kristallinisches Ammonsalz, während

jenes der Abietinsäure des Kolophons amorph und gallertartig ist (Rebs). Ferner ist es in Azeton schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig löslich (Unterschied von Kolophon).

2. Sandarak.

Dieses Harz stammt von der Konifere Callitris quadrivalvis, die in Nordamerika, Marokko und Australien vorkommt. Im Handel erscheint hauptsächlich der marokkanische und algierische Sandarak. Er ist etwas tiefer gelb gefärbt als Mastix, bildet charakteristische lang gestreckte Tropfen oder Stängelchen und besteht zum größten Teile aus freien Harzsäuren (Sandarakolsäure 85 % und Kallitrolsäure 10 %); der Rest besteht aus ätherischem Öl und Bitterstoffen (Dieterich). Die Säurezahl ist ca. 139; die Verseifungszahl ca. 154. Zum Unterschied von Mastix löst er sich in Äther und Alkohol völlig, in Azeton größtenteils. In Soda löst er sich als saures Harz teilweise, in Ätzlaugen vollständig, wodurch er sich ebenfalls vom Mastix unterscheidet. Er ist spröde und zerfällt beim Kauen zu Pulver (Unterschied von Mastix). Der Schmelzpunkt ist 145—148 °.

Sandarak wurde schon im frühen Mittelalter häufig zur Herstellung von Lacken in Öl gelöst verwendet; er erleidet hierbei Zersetzung. Heutzutage kommt er meist als Essenzlack in Terpentinöl gelöst zur Verwendun g. Er wird häufig mit Kolophonium ver chnitten. Es gibt sogar falschen Sandarak, der nur aus Kolophon besteht, das in die für Sandarak charakteristische Form gebracht ist. Die Eigenschaften dieses Harzes, das in bezug auf die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften dem Fichtenkolophonium nahe kommt, empfehlen es nicht zur Herstellung von Bilderüberzugslacken.

b) Aus Terpentinen künstlich hergestellte Koniferenharze.

1. Kolophonium.

Fichtenharz, Geigenharz, gemeines Harz oder Harz.

Dieses Harz ist der durch Umschmelzen wasserfrei gemachte Rückstand der Destillation der Terpentine aus den verschiedenen Pinusarten mit Dampf. Der wasserhaltige Rückstand derselben ist das sogen. Burgunderharz, das kristallinisch ist. Kolophonium bildet eine hellgelbe bis braune durchsichtige und spröde amorphe Masse von splitterigem Bruche, die schon in Handwärme etwas erweicht, beim Erhitzen auf ca. 70 ° weich wird und zwischen 75 und 78 ° schmilzt[1]). Es gehört daher zu den Weichharzen. Kolophonium ist ein saures Harz und besteht hauptsächlich aus Abietinsäure[2]) (nach Fahrion Sylvinsäure), die nach Tschirch in drei Modi-

[1]) Nach anderen Angaben kommen Schmelzpunkte von 100—130° vor.

[2]) Die Formel der Abietinsäure ist nach neuesten Untersuchungen von Jevy und Vesterberg $C_{20}H_{30}O_2$.

fikationen vorkommt, bezw. aus deren Anhydrid neben Pimarsäure und einer geringen Menge unverseifbarer Anteile (Resene). Es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Azeton und größtenteils in Petroläther vom Siedepunkt 80°. Kolophonium kann daher durch Fällung eines Lackes mit diesem Mittel nicht isoliert werden, wie die meisten anderen Harze. In Petroläther unlöslich sind nur die Oxysäuren des Kolophons. Es löst sich von allen sauren Harzen am leichtesten in Alkalien und zwar schon in Soda; auch in Ammoniak unter Bildung von Harzseifen (Sodaseifen, Pechseifen). Diese dienen zum Teil als Ersatz für Fettseifen, auch beim Leimen des Papiers (vegetabilische Leimung) usw.

Das Kolophon kann als solches weder in der Poliererei, Lackiererei und Anstreicherei noch in der Kunstmalerei als allgemeine Basis für Lacke und Ölfarben verwendet werden, da seine Lösungen in ätherischen Ölen und Weingeist nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen leicht zerreiblichen Rückstand bilden, der an der Luft nicht haltbar ist und weil das Kolophon als saures Harz mit basischen Farbstoffen reagiert, so daß die Farben eindicken. Trotzdem wird es für sich oder in veränderter Form vielfach als Zusatz zu Trockenölen, Firnissen und Lacken, ja sogar manchmal als einziger Harzbestandteil der letzteren angewendet. (Vergl. Kompositionsfirnisse). So ist der im Handel vorkommende falsche Schellack, eine alkoholische Lösung von Kolophonium.

Nach den Untersuchungen von Weger, Fahrion, Reichardt, Tschirch u. a. besitzt das Kolophonium von allen Harzen am ausgeprägtesten die Eigenschaft der Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher bezw. erhöhter Temperatur, die, wie schon angeführt, auch den ätherischen Ölen von Terpentcharakter sowie den trocknenden Ölen zukommt. Bei den einzelnen Harzen schwankt diese zwischen 8 und 12%. Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß auch die Harzsäuren bezw. sonstigen Harzbestandteile zu den ungesättigten Verbindungen gehören. Sie gehen bei der Sauerstoffaufnahme zuerst in superoxydartige Verbindungen und dann in Oxysäuren über, welche andere physikalische Eigenschaften besitzen als die ursprünglichen Harze. Beim Kolophonium entstehen hierbei in Petroläther unlösliche Oxysäuren (vgl. Ambrollacke). Das amerikanische Kolophon ist verschieden vom französischen. Letzteres enthält an Stelle von Abietin- die Sylvinsäure, als Hauptbestandteil die Pimarsäure.

Erkennung. Kolophonium wird neben seiner Löslichkeit in Soda, die zu seiner Isolierung aus Harzgemischen dient, sowie in Ätzlaugen, dann in Äther und Alkohol usw. am sichersten erkannt durch die Storch-Morawskische Farbenreaktion. Löst man eine sehr geringe Menge Kolophonium bei gewöhnlicher Temperatur in relativ viel Essigsäureanhydrid und läßt in diese Lösung langsam einen bis zwei Tropfen einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 153 einfließen, so entseht eine anfangs rote, dann rein rotviolette Färbung etwa wie Methylviolett, die nach kurzer Zeit verschwindet und in ein schmutziges Braun übergeht. Diese sogen. „Harzreaktion" gilt durchaus nicht für alle Harze, sondern ausschließlich für Kolo-

phonium bezw. kolophoniumhaltige Harzöle. Demnach geben also Sandarak, Mastix, Dammar und selbst das dem Kolophonium nahe verwandte Galipot diese Farbenreaktion nicht. Sie beruht wahrscheinlich auf einer chemischen Reaktion zwischen der Abietinsäure und dem Essigsäureanhydrid, die durch die Schwefelsäure entsteht. Diese Reaktion ist von außerordentlicher Schärfe. Ihr Eintritt berechtigt noch keineswegs zur Annahme, daß ein Öl oder Lack beträchtliche Mengen von Kolophonium oder Harzöl enthalte (vergl. Resinatfirnisse).

Harzhärtung, Harzkalk, Harzzink usw. Harzester; Schaalsche Lackester.

Die Sprödigkeit und geringe Härte des Kolophoniums und das Nachkleben seiner Lacke legten den Wunsch nahe, es in ein Produkt mit besseren Eigenschaften zu verwandeln, um es in der Lackfabrikation als relativ billiges Ausgangsmaterial verwenden zu können. Die Fortschritte in der Ermittelung der chemischen Zusammensetzung anderer und besserer natürlicher Harze, nämlich der säurefreien Harze oder Esterharze, gaben einen Weg an, auf welchem Verbesserungen des Kolophoniums erzielt werden konnten.

Man hatte dem Kolophonium den sauren Charakter zu nehmen. Dies kann geschehen 1. durch Verwandlung desselben in Salze (Resinate) der Erdalkalien, oder Schwermetalle. Es entstanden auf diese Weise der Harzkalk, Harzzink usw., Präparate, welche als neutrale Verbindungen in Lacken verwendet, nicht mehr wie das Kolophonium mit gewissen Farbstoffen wie Bleiweiß, Zinkweiß das Eindicken (Stocken) der Farbe hervorrufen. Außerdem besitzen dieselben auch größere Härte als Kolophonium. Die zweite Möglichkeit, das Kolophonium zu verbessern, lag in der Esterifizierung desselben. Durch Erhitzen mit Alkoholen oder ähnlichen Substanzen wie Glyzerin, Karbolsäure, Resorzin, Mannit, Zuckerarten usw. unter Druck mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln stellt u. a. die Firma Dr. E. Schaal in Feuerbach bei Stuttgart nach D. R.-P. Nr. 32083 vom Jahre 1885 künstliche Esterharze aus Kolophonium her. Diese neutralen Präparate sind zumeist härter und elastischer als Kolophonium. Sie werden zur Herstellung von Öllacken (Esterlacken) verwendet, die für viele Verwendungszwecke geeignet sind. Diese Lacke können so hell wie Dammarlacke hergestellt werden, sollen auch als Luftlacke dauerhaft sein und sich unter Wasser besser halten als Kopallacke. Sie dienen ferner zur Herstellung von Emailfarben, treten aber sonst mit Lacken aus den edlen Harzen nicht in Konkurenz. Eine dritte höchst interessante Methode, die Eigenschaften des Kolophoniums zu verbessern, beruht auf der schon erwähnten Tatsache, daß Kolophonium in fein verteiltem Zustande bei Temperaturen, die noch unter seinem Schmelzpunkte liegen, Sauerstoff aufzunehmen vermag und dadurch in Verbindungen von höherem Schmelzpunkte und größerer Härte übergeht, die in ihren Eigenschaften, wie z. B. in der Löslichkeit, an die fossilen Harze Kopal und Bernstein sehr erinnern. So ist das auf diese

Weise „gehärtete“ Kolophonium in fetten Ölen schwer bezw. unlöslich. Dieser Vorgang der Umwandlung des Kolophoniums in ein Produkt von höherem Schmelzpunkt, größerer Härte und anderer Löslichkeit wirft helles Licht auf den natürlichen Vorgang der Erhärtung der Kopale usw., er fand aber auch praktische Verwertung, indem diese gehärteten Kolophoniumfarben jetzt für sich nach vorherigen Umschmelzen oder in esterifizierter Form als Basis für Öllacke dienen, welche die Kopal- und Bernsteinlacke ersetzen sollen. Derartige Lacke werden von Dr. E. Schaal nach D. R.-P. Nr. 128084 vom Jahre 1902 hergestellt. Die betr. Kolophoniumpräparate führen den geschützten Namen „Ambrolkopal“.

Harzöle, Harzspiritus (Pinolin), Harzessenz, Wagenfett, Brauerpech.

Diese Materialien sind Produkte der trockenen Destillation des Kolophoniums, welche im Großbetriebe ausgeführt wird. Neuerdings wird sie mit überhitztem Dampfe und kontinuierlich betrieben. Für die Maltechnik besitzen nur der Harzspiritus (Pinolin) und das Harzöl Interesse. Die Harzöle sind also Zersetzungsprodukte des Kolophoniums und bestehen ähnlich wie das Bernsteinöl und die Kopalöle aus Gemischen verschiedener höherer Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe und sauerstoffhaltigen meist sauren Verbindungen. Gewöhnliches Harzöl enthält ca. 70% unverseifbarer Anteile. Durch Destillation erhält man hauptsächlich zwei Produkte, den leicht flüchtigen farblosen und dünnflüssigen unter 160° siedenden Harzspiritus oder Pinolin, der u. a. auch als Terpentinölersatz angeboten wird, und die höhersiedenden dick- bis zähflüssigen zwischen 290 und 350° siedenden Harzöle (blondes, blaues, grünes Harzöl, Stocköl). Diese Öle haben, wie auch die rohen Bernstein- und Kopalöle, die Eigenschaft blau oder grün zur fluoreszieren (scheinen). Sie dienen u. a. als Zusätze zu Ölfirnissen und zur Herstellung der sogen. Kompositionsfirnisse (s. diese). Wegen ihres Gehaltes an sauren Bestandteilen bilden sie mit wässerigen Alkalien zusammengebracht Emulsionen, die vielfach Verwendung finden. Nach neueren Untersuchungen von Bruhn sollen die Harzöle Phenanthrenderivate sein.

Das spez. Gew. des rohen Harzöles ist 0,96—1,00. Bei der Storch-Morawskischen Probe gibt es violette bis kirschrote rasch verschwindende Färbung. Sowohl das Pinolin, als auch die höher siedenden Harzöle werden häufig den Firnissen zugesetzt. Wie schon erwähnt, erkennt man diese Zusätze zunächst durch Ermittelung der Menge des unverseifbaren Anteiles des betr. Öles und in diesem oder in dem durch Destillation mit Dampf erhaltenen flüchtigen Anteil durch Vornahme obiger Probe. Neuerdings sind von C. Grimaldi zwei Reaktionen auf das bei 170° siedende Pinolin (fälschlich auch Terpentinessenz genannt) angegeben, welche ein sicheres Erkennen ermöglichen. Setzt man zu gleichen Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit und konz. Salzsäure ein reiskorngroßes Stückchen Zinn und erwärmt im Wasserbade, so tritt bei Anwesenheit von Pinolin eine intensiv grüne Färbung ein. Terpen-

tinöle, Kinöle und Kampheröle zeigen diese Reaktion nicht. Die Anwendung des Halphenschen Reagens auf die Prüfung von Pinolin ergab, daß auch dieses (Lösung von Brom in Tetrochlorkohlenstoff) ein guter Indikator auf Harzessenz ist. Es tritt eine sehr deutliche malachitgrüne Färbung auf. Terpentinöle, Kienöle, höher siedende Harzöle, Mineralöle usw. geben keine oder rote Färbungen. Nach Allen geben alle Harzöle in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Zinnbromür eine Purpurfärbung. Zu ihrem Nachweise dient auch die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. Sie sind stark rechtsdrehend (Abwesenheit von Terpentinölen ist hier Voraussetzung), der unangenehme Geruch der Harzöle wird durch eine Reihe von Reinigungsmethoden gemildert. Kodöle sind mittels Natronlauge von sauren Bestandteilen größtenteils befreite höher siedende Harzöle, die als Schmiermittel dienen.

2. Kopale[1]).

Mit diesem Sammelnamen bezeichnet man eine große Anzahl meist harter, aber auch weicher Harze teils fossilen, fossil-rezenten, oder rezenten Ursprungs. Sie sind meistens Koniferenharze und gehören zur Gruppe der sauren Harze. Ihre chemische Untersuchung wurde neuerdings hauptsächlich von Tschirch unternommen, welche hauptsächlich den Kauri-, Manila- und Zanzibarkopal betrifft. Hiernach enthält ersterer 40—50, Manilakopal ca. 75 und Zanzibarkopal ca. 84% freie Harzsäuren, der Rest sind Resene. Esterharze scheinen in den harten Kopalen nicht vorzukommen. Obwohl die Kopale hauptsächlich aus Harzsäuren bestehen, gehören die härtesten Sorten derselben neben Bernstein zu den besten Harzen, die man kennt.

Es wurde schon beim Kolophonium darauf hingewiesen, daß ein hoher Gehalt eines Harzes an freien Harzsäuren nicht allgemein auf dessen Minderwertigkeit schließen läßt. Die Kopalharzsäuren sind eben härter und widerstandsfähiger als die Kolophoniumsäuren. Die Verschiedenheit in der Qualität der einzelnen Kopalsorten kann nach Bottler nicht in ihren Ghalten an Harzsäuren beruhen, die annähernd gleich sind. Dieser Autor bewertet die technisch so verschiedenartigen Kopale nach dem Grade ihrer Verwitterung, die sich im spez. Gewichte kundgibt. Dieses ist um so geringer, je größer die durch den Verwitterungsprozeß eingetretene Luftmenge ist.

Die fossilen Arten der Kopale lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht. Dagegen sind Borneo-, Manila-, Angola- und Benguelakopal in absolutem Alkohol löslich. Andererseits lösen sich auch die harten Varietäten von Zanzibar usw. in Rosmarinöl und Kajeputöl. Kauri- und Manilakopal sind in 50% Chloralhydrat löslich. In ozonisiertem Terpentinöl lösen sich Manila-, Kauri- und Sierra Leonekopal in fein gepulvertem Zustande.

Die rezenten Kopale werden zum Teile direkt von der Stammpflanze gewonnen, oder finden sich in der Nähe derselben im Boden.

[1]) Vgl. M. Bottler, Harze und Harzindustrie.

Die rezentfossilen und fossilen befinden sich meist an sekundärer Lagerstätte in der Erde und werden gegraben. Die verschiedenen Sorten von Kopalen unterscheiden sich physikalisch, bezüglich der Form, der Oberflächengestaltung, Farbe, des Grades der Durchsichtigkeit und der Härte. Die Schmelzpunkte der fossilen Kopale sind meist relativ hoch, doch schmilzt der älteste und härteste Kopal von Zanzibar etwas niedriger als Bernstein (vgl. Tafel der Schmelzpunkte der Kopale).

Nach Wiesner und Worlée teilt man die Kopale am besten nach der Härte ein in a) harte und b) weiche Kopale.

Zu den **harten Kopalen** gehören:

1. Zanzibarkopal, auch ostindischer, Bombay- und Salemkopal genannt. Er kommt fast ausschließlich von der Ostküste Afrikas über Zanzibar entweder direkt oder über Bombay in den Handel (Muspratt). Der Zanzibarkopal ist fossil und findet sich nur in der Erde. Er ist an der eigentümlich facettierten Oberfläche (Gänsehaut) kenntlich, ist die härteste und geschätzteste Kopalsorte und kommt in meist glatten Stücken von hellgelber Farbe vor. Säurezahl nach Coffignier: 70; Verseifungszahl 93.

2. Mozambiquekopal und Madagaskarkopal. Diese ebenfalls fossilen Kopale kommen dem Zanzibarkopal bezüglich der Härte am nächsten. Säurezahl 66; Verseifungszahl 79.

3. Die westafrikanischen Sorten: Sierra Leonekopal, der in Kugeln oder Tropfen von Nußgröße vorkommt und, wenn klar, Glaskopal genannt wird. Hierher gehört der

4. Kieselkopal, der in bohnengroßen rundlichen Stücken vorkommt, die ihre Form durch Abschleifen in fließendem Wasser erhalten haben. Hieran reihen sich:

5. Der Kopal von Gabon.

6. Loangokopal.

7. Benguelakopal Säurezahl 130; Verseifungszahl 135.

8. Der rote Angola, nach Bottler der härteste Kopal, den man kennt. Säuregehalt 142; Verseifungszahl 145.

9. Der Ackra-, Kongo- oder Kamerunkopal.

10. Der Beninkopal. Diese Sorten sind fossil, oder fossilrezent.

Zu den **weichen Kopalen** werden gezählt:

1. Der Kugelkopal oder westindische Kopal. Unter diesem Namen faßt man nach Muspratt die weichen hellen Kopale der Westküste vou Afrika und die in unbedeutenden Mengen in Westindien und Brasilien vorkommenden Sorten zusammen. Die Hauptmenge kommt aus Angola und wird daher auch mit dem Namen weißer Angola bezeichnet. Dieser Kopal ist so weich, daß er beim Reiben auf Wolle sich abnutzt und oft klebrig wird. Stammpflanzen der aus Brasilien stammenden Sorten (Brasilkopal) sind Hymenaea Courbaril admirabilis, stilbocarpa, verrucosa Lam. und verrucosa Hornem.

2. Der Kauri-Cowrikopal. Er stammt von Dammara australis auf Neuseeland und kommt in großen runden Stücken vor.

3. Manilakopal. Man unterscheidet eine weiche Sorte (Säurezahl ca. 154; Verseifungszahl ca. 170). Beide sind in Weingeist löslich und stammen von einer Dipterocarpee Vateria urdica auf Madagaskar. Zu den Manilakopalen rechnet man auch den Batjan- und Neu-Guinea-Kopal.

4. Borneo-Kopal ist dem Manila ähnlich und ebenfalls in Alkohol löslich. Die drei letztgenannten Sorten sind streng genommen zu den Dammaren zu zählen und werden auch als Dammarkopale bezeichnet. Die Säure- und Verseifungszahlen, bezw. ihr Verhältnis zueinander sind ein wichtiges Kriterium für die Qualität der Kopale. Die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl nennt man Esterzahl, d. h. das Maß für den Gehalt der Harze an Harzestern. Wie die angegebenen Zahlen zeigen, haben die harten und auch mehrere weiche Kopale sehr kleine Esterzahlen; enthalten also sehr geringe Mengen von Harzestern. Die Güte der harten Kopale hängt also nicht von ihrem Gehalt an Resinen oder Resenen ab, sondern, wie schon erwähnt, von der Qualität ihrer Säuren und deren beim Destillieren erhaltenen Zersetzungsprodukten.

Die Einteilung der Kopale nach der Härte durch Wiesner ist folgende:

1. Härter als Steinsalz; weicher als Kupfervitriol: Zanzibar- und Mozambiquekopal;
2. so hart wie Steinsalz: Sierra Leone-, Gabon- und Angolakopal;
3. weicher als Steinsalz: Benguela-, Kauri-, Manilakopal;
4. am weichsten: Hymenaeakopal.

Schmelzpunkte der Kopale nach Bottler.

Hymenaea 95°.
Kamerun 108°.
Manila (halbweich) 112°.
Kauri 126—140°.
Benguela (weiß) 175—185°.
Kongo 180°.
Sierra Leone 185—195°.
Kieselkopal 220°.
Weiß-Angola 245°.
Lindi 246°.
Zanzibar 259—275°.
Rot-Angola (Madagaskar) 305 bis 315°.

Hingegen schmilzt der Bernstein (Succinit) bei 365—373°. Der rezente weiße Zanzibarkopal gehört zu den weichen Kopalsorten und ist minderwertig.

Die härteren Kopale dienen zur Herstellung der Kopallacke. Wie der Bernstein können sie nicht ohne vorherige Schmelzung, wobei Zersetzung unter Bildung der Kopalöle[1]) stattfindet, auf Öllacke verarbeitet werden, da sie in fetten Ölen unlöslich sind. Zur Herstellung von fetten Kopallacken, welche den Bernsteinlack ersetzen sollen, dienten meist der rote Angola-, Kauri-, Kamerun-, Kongo-, Kolumbia-, Gorontalo- und harte Manilakopal. Bei der großen Anzahl von Kopalsorten, die im Handel vorkommen, und mangels auch nur

[1]) Der mit Dampf flüchtige Anteil eines Kopalöles enthielt nach Wallach, Pinen, Dipenten, ein dem Isopren ähnliches Öl und einen sauerstoffhaltigen Körper.

annähernder chemischer Charakterisierung der einzelnen Individuen bedeutet der Name „Kopallack“ keine bestimmte Qualitätsbezeichnung und die Bewertung der einzelnen derartigen Lacke richtet sich zurzeit hauptsächlich nach den physikalischen Merkmalen der betr. Kopale. Die Frage, ob die härtesten Kopale als Material für Lackfabrikation den Bernstein erreichen, wird größtenteils verneint, vereinzelt bejaht. (Näheres hierüber s. u. Bernstein im 26. Kap. und Öllacke im 27. Kap.)

II. Neutrale Harze.

Hauptsächlich aus Resenen und Harzestern (Resinen) bestehend.

Der Wert dieser Gruppe von Harzen liegt in ihrem hohen Gehalt an den gegen chemische Einwirkungen sehr resistenten Resenen. Da dieselben indeß zu den Weichharzen gehören, so werden sie nicht zur Herstellung von gewerblichen Lacken verwendet, bei welchen große Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Druck und sonstige mechanische Beanspruchung verlangt wird. Sie dienen daher meist zur Herstellung von Dekorations- und Bilderlacken.

1. Dammare.

Unter diesem Sammelnamen kommt eine Reihe meist fast farbloser, im Bruche glasig durchsichtiger weicher Harze aus Indien in den Handel, welche Ausscheidungsprodukte von Laubbäumen sind. Man unterscheidet: Sumatra-Dammare- und Batavia- oder Padang-Dammare Außerdem kommt noch der sog. Blockdammar und das rote, braune und schwarze Dammarharz vor. Die beiden ersten malayischen Sorten sind die geschätztesten. Bataviadammar hat nach Coffignier die Säurezahl 35 und die Verseifungszahl 39. Hieraus geht hervor, daß dieser Dammar nur eine sehr geringe Menge Ester enthält. Nach Tschirch besteht er aus ca. 62 % Dammarresen, 28 % freier Dammarolsäure. Der Rest ist ätherisches Öl, Wasser, Bitterstoffe und Asche. Die Dammare werden bei 75° weich und schmelzen zwischen 100 und 150°, sind in Alkohol teilweise, in Amylazetat fast ganz löslich. Azeton löst ca. $^2/_3$. In Terpentinöl sind sie ganz löslich. Diese Lösungen sind die Dammarlacke. Sie sind heller als die Mastixlacke, haben aber die unangenehme Eigenschaft, wie die Manilakopallacke unter dem Einflusse der Feuchtigkeit blau anzulaufen, ein geringer Grad des Blindwerdens. Außerdem zeigen die Dammarlacke beim Lagern häufig Absätze. Sie werden manchmal mit Kolophon verschnitten. Der Nachweis desselben ist unschwierig.

2. Mastix (Kauharz).

Die unter diesem Namen vorkommenden Harze sind Ausscheidungsprodukte eines hauptsächlich auf Chios vorkommenden Strauches Pistazia lentiscus (Chiosmastix). Dieser bildet strohgelbe runde Körner (Tränen), die zum Unterschiede vom Sandarak beim Kauen

erweichen. Diese auch levantinischer Mastix genannte Sorte ist geschätzter als der Bombaymastix, der einen höheren Gehalt an freien Säuren besitzt. Er gehört, wie schon die Kauprobe zeigt, zu den Weichharzen. Tschirch fand für Chiosmastix folgende Zahlen: Säurezahl ca. 59; Verseifungszahl ca. 82. Er enthält also freie Säure, die Mastixsäure genannt wurde und von Tschirch aus vier einzelnen Säuren bestehend erkannt wurde, ca. 42%, ferner Resine und hauptsächlich Resene ca. 51% neben ätherischem Öl ca. 2% und ca. 5% Bitterstoffen. Levantinischer Mastix erweicht bei ca. 90° und schmilzt zwischen 105 und 120°. In Alkalien ist Mastix daher größtenteils unlöslich. Chiosmastix löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Terpentinöl vollkommen, in Azeton größtenteils. Bei der Storchschen Probe gibt er eine gelbe bis gelbbraune Färbung. Der Bombaymastix soll schwerer erhärtende Lacke geben als die levantinischen Sorten. Außerdem kennt man noch nordafrikanischen Mastix von Pistazia terebinthus und amerikanischen aus Mexiko. Chiosmastix gilt als bestes Material für Gemäldeüberzugslacke.

3. Bernstein.

Man faßt unter diesem Sammelnamen eine Reihe von fossilen Koniferenharzen zusammen, die teils als Strandgut, teils durch Fischerei oder bergmännisch gewonnen werden und sich hauptsächlich im Samlande, an der Ost- und Nordsee, am Abhange der Sudeten, des Elbestandsteines und Erzgebirges, bei Scheveningen und Norfolk, in den russischen Ostseeprovinzen, dann in Finland bis zum Ural, Sibirien, Kamtschatka und an anderen Orten der Erde vorfindet. Man unterscheidet unter den deutschen Varietäten den Gedanit, Glessit, Stantienit, Beckerit, Succinit und Krantzit. Für die Lackfabrikation kommt zumeist nur der Succinit in Verwendung. Dieser ist schwefelhaltig, die übrigen Sorten nicht. Man weist den Schwefel nach, indem man Bernsteinpulver im Proberohr erhitzt. Die auftretenden weißen bis gelben, charakteristisch übelriechenden Dämpfe bräunen Bleipapier sehr stark. Bernsteinlacke können als solche durch diese Reaktion nicht erkannt werden, da, wie erwähnt, nicht alle Bernsteinsorten Schwefel enthalten und weil im Bernsteinkolophonium nur mehr ein geringer Teil des im Bernstein selbst ursprünglich vorhandenen Schwefels zurückbleibt und andererseits das beim Erhitzen des Lackes auftretende Akrolein wahrscheinlich die flüchtigen Schwefelverbindungen oxydiert. Man nimmt den Nachweis des Schwefels in solchen Lacken daher durch Eintragen derselben in ein schmelzendes Gemenge von Salpeter und Kalihydrat vor und weist in der erhaltenen Schmelze die gebildeten Sulfate durch Chlorbaryum nach. Diese Prüfung ist indes unsicher, da der Schwefel auch künstlich zugesetzt sein kann. Der Succinit ist das härteste natürliche Harz, das man kennt. Er schmilzt gegen 355°, während der härteste Kopal, der rote Angola, bei ca. 305—315° schmilzt. In organischen Lösungsmitteln ist er nur zum geringen Teile löslich. Alkohol löst nach Tschirch 30%, Äther ca. 20%,

Chloroform ca. 25 %. In Kajeputöl und 80 % Chloralhydrat ist er unlöslich, während die Kopale in ersterem sämtlich, in letzterem mit Ausnahme des Zanzibarkopals löslich sind. Der Auszug mit Chloroform liefert ein sehr sprödes Harz (α- u. β-Harz des Berzelius). In fetten Ölen ist Bernstein nur nach vorherigem Schmelzen und unter Zersetzung löslich, wobei Wasser, Bernsteinsäure, Borneol und das rohe Bernsteinöl neben schwefelhaltigen Produkten entstehen. Weder das rohe noch das sogen. rektifizierte Bernsteinöl sind einfache Verbindungen. Sie bestehen aus Gemischen von hochsiedenden, mit Dampf teils flüchtigen, teils nicht flüchtigen ätherischen Ölen von Terpencharakter, von welchen jedoch die flüchtigen im reinen Zustande nicht trocknen, neben wenig Borneol, Phenolen, Harzsäuren und Säuren von aliphatischem Charakter. Der neben diesen flüchtigen Zersetzungsprodukten entstehende nicht flüchtige Rückstand wird meist Bernsteinkolophonium genannt, ein schlecht gewählter Name, da dieses Produkt weder in bezug auf die Herstellungsart, noch Zusammensetzung und Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem Kolophon aus Abietineen besitzt. Man nennt es daher besser „geschmolzener Bernstein". Als sicherster Nachweis für Bernstein galt bis vor kurzem jener der Bernsteinsäure. Nachdem jedoch Tschirch auch in den Terpentinen und im Manilakopal diese nachgewiesen hat und andererseits Gedanit, Simetit, ferner der mürbe Bernstein sowie die sizilianischen, mexikanischen und japanischen Varietäten Bernsteinsäure nicht enthalten, ist diese Annahme nicht mehr zutreffend. Da sich Bernsteinsäure im geschmolzenen Bernstein naturgemäß nicht mehr vorfindet, so wird man sie auch nicht in Bernsteinlacken zur Erkennung derselben suchen. Beim Erhitzen von Bernstein mit Kalkhydrat oder Kali erhält man Borneol (Borneokampher).

Der geschmolzene Bernstein wird je nach der angewandten Temperatur bezw. der Menge des abdestillierten Öles in verschiedenen Marken (0 bis 6) als Material für die Herstellung der echten Bernsteinlacke in den Handel gebracht. Er löst sich im Gegensatze zum Kolophonium der Fichten bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Alkohol, nur teilweise in Äther, Petroläther und Azeton; dagegen leicht in Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Kajeputöl usw. und in fetten Ölen in der Wärme. Letztere Lösungen bilden die gewerblichen echten Bernsteinlacke (s. u. Öllacke).

Chemische Zusammensetzung. Nach Untersuchungen von Tschirch ist Succinit ein Gemenge von ca. 70 % eines in Alkohol unlöslichen Esterharzes (Succinin), nämlich des Bernsteinsäureesters eines Harzalkoholes, den Tschirch Succinoresinol nannte, mit ca. 2 % des in Alkohol löslichen Borneolesters einer Harzsäure (Succinoabietinsäure). Daneben findet sich freie Succinoabietinsäure, welche ca. 28 % des in Alkohol löslichen Anteiles des Succinits ausmacht. Außerdem finden sich geringe Mengen einer unbekannten Schwefelverbindung vor. Die Bernsteinsäure kommt im Succinit nur

im esterifizierten Zustande vor und wird beim Destillieren desselben in einer Menge von 3—8% erhalten.

Bernstein ist also zum Unterschied von den meisten Kopalen, welche, wie erwähnt, hauptsächlich aus Harzsäuren bestehen, ein Esterharz. Es sind also in chemischer Hinsicht bedeutende Unterschiede zwischen beiden Harzsorten vorhanden und es muß daher, da man annehmen kann, daß diese Unterschiede wenigstens teilweise auch in den Schmelzprodukten dieser Harze zutage treten, vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus als ungerechtfertigt erscheinen, Lacken aus Kopalen die Qualitätsbezeichnung „Bernsteinlack" zu geben, wie dies neuerdings vielfach geschieht. (Vgl. u. Öllacke im 27. Kapitel.)

III. Farbharze.

Neben dem Gummiharze Gummigutt gibt es einige wahre natürliche Harze, welche durch die Beimengung roter bezw. gelber Farbstoffe gefärbt erscheinen. Hierher gehören: das Drachenblut, die Akaroidharze und der Stocklack (roher Schellack). Sie sind wie die vorigen hauptsächlich Esterharze.

1. Drachenblut.

Von den verschiedenen Sorten dieses Harzes gilt als beste das Palmendrachenblut von Daemonorops Draco auf Borneo. Es kommt in dunkelbraune Stangen gegossen in den Handel, die in Ligulablätter eingewickelt sind. Es ist nach Tschirch hauptsächlich Esterharz und enthält wie die Akaroidharze Verbindungen der Benzolreihe. Außer diesem kennt man das Sokotradrachenblut, welches in derben Massen vorkommt. Das echte Drachenblut ist durch seine eigentümlich hellblutrote Farbe und den glänzenden roten Bruch charakterisiert. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich und wird nach Dieterich durch die sogen. Drakoalbanreaktion erkannt. Man extrahiert gepulvertes Palmendrachenblut heiß mit Äther, versetzt die Lösung mit absolutem Alkohol und läßt sie erkalten. Nach einiger Zeit entsteht ein weißer flockiger Niederschlag von Dracoalban.

Das Drachenblut diente früher zur Herstellung von Geigenlacken und wird heute noch in der Aquarellmalerei als Farbstoff verwendet, ist jedoch wenig lichtecht.

2. Die Akaroidharze oder Xanthorrhoeaharze.

Diese Harze entstammen den in Australien heimischen Xantorrhoeaarten. Man unterscheidet rotes Akaroidharz oder Gummi-Nutt und gelbes Akaroidharz oder Batanybayharz. Beide sind nach Tschirch Resinotannolester aromatischer Säuren. Das gelbe Harz enthält geringe Mengen freier Zimtsäure und soll seine Farbe einem Gehalte an Pikrinsäure verdanken. Beide Harze ent-

halten als Nebenbestandteil Gerbsäure. Sie sind löslich in Äther und Alkohol und werden in der Spritlackfabrikation zur Herstellung transparenter farbiger Lacke für Holz und Metall verwendet. Die Versuche, das rote Akaroidharz zu bleichen und als Schellackersatz zu verwenden, sind noch nicht gelungen. Dagegen wird das gelbe Harz an Stelle von Schellack angeboten und verwendet. Die Akaroidharze werden vielfach bei der Fabrikation von Spritlacken verwendet. Neuerdings hat A. Rebs eine Farbenreaktion zur Erkennung dieser Harze in Lacken und Harzgemischen angegeben, die auf folgende Weise ausgeführt wird: Akaroidharz wird mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Entwickelung der braunen Dämpfe von Stickstoffdioxyd erhitzt und nach dem Erkalten in Alkohol gelöst. Man erhält so eine tiefrote Lösung, welche auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung sich in braun bis braunschwarz umfärbt. Auf diese Weise kann noch 1 % Akaroidharz in Lacken und Harzgemischen nachgewiesen werden.

3. Gummilack.

Lackharz, Lack oder Schellack.

Dieses Harz dringt durch den Stich einer Schildlaus (Coccus lacca) die auf den Blättern und jungen Trieben verschiedener exotischer Bäume wie Croton lacciferum, Ficus religiosa in Hinterindien, Ceylon und auf den Antillen lebt, an die Oberfläche und sammelt sich dort an. Nach Stillmann und Tschirch ist der Gummilack zum Teile tierischen Ursprunges derart, daß er durch Umbildung des Pflanzensekretes durch das Tier entsteht. Das stets vorhandene Wachs und der Farbstoff, welche dieses Harz stets begleiten, sollen ausschließlich tierischen Ursprunges sein. Der Name Gummilack ist nicht wörtlich zu nehmen, bezeichnet daher kein Gummiharz, da der rohe Schellack keinen Gummi enthält[1]).

Das von den Blättern und Zweigen abgebrochene Rohprodukt kommt unter dem Namen Stocklack oder in gekörntem Zustande als Körnerlack in den Handel. Ungeschmolzen heißt es Blutlack nach seiner Farbe, die von einem roten dem Karmin verwandten und in heißem Wasser löslichen Farbstoffe herrührt, der Lack Dye genannt wird. Das von diesem durch Auskochen mit Wasser befreite Harz kommt gewöhnlich in dünnen goldbraunen Blättchen als Blätterlack oder ungebleichter Schellack im Handel vor. Nach Entfernung des Wachses und des gelben Farbstoffes, der nach Tschirch in Form eines Resenes, Erythrolaccin vorhanden ist, durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle oder Behandeln mit Chlorkalk erhält man den gebleichten Schellack.

Der rohe Stocklack enthält ca. 75 % Reinharz (Esterharz), ca. 6 % Laccainfarbstoff und Laccainsäure und ca. 5 % Wachs. Der Rest besteht aus Bitterstoffen, Wasser, Sand und Holzstücken. In

[1]) Im Englischen bezeichnet das Wort Gum nicht ausschließlich Gummi, sondern auch Harz, z. B. Gum Copal.

kaltem Alkohol ist dieses Harz bis auf einen geringen Rückstand (Schellackfett und Verunreinigungen) löslich. In heißem Alkohol löst sich auch das Fett und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Der Schellack ist vom Kolophonium, mit dem er häufig verunreinigt wird und welches sehr oft als Ersatzmittel angeboten wird, zunächst dadurch unterscheidbar, daß Petroläther in der Wärme nur ca. 3% (nach Hirschsohn bis zu 14%), alkohol- und wasserfreier Äther ca. 6% auflöst, während Kolophonium in diesen Lösungsmitteln ganz oder größtenteils löslich ist. Der in Äther unlösliche Anteil des Schellack ist nach Tschirch ein Esterharz, nämlich der Resinotannolester einer Säure, die Aleuritinsäure genannt wurde. Von allen bisher besprochenen Harzen unterscheidet sich der Schellack dadurch, daß er keine Harzsäure enthält, da die obengenannte Säure zu den Fettsäuren gehört. Er ist also ein Fettharz. Nach Gascard besteht das Wachs des Schellacks zur Hälfte aus freiem Myrizylalkohol, zur anderen aus Fettsäureestern desselben. Schellack löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie Borax; in Ammoniak und Wasser nach vorherigem Quellen. Diese Lösungen nennt man wasserlöslichen Schellack. Diese kolloidalen Lösungen, Wasserlacke genannt, dienen u. a. mit Nigrosin gefärbt als Lederappretur.

Die ausgedehnte Anwendung des Schellacks und sein relativ hoher Preis bringen es mit sich, daß er sehr häufig gefälscht wird. Als Verfälschungs- bezw. Ersatzmittel für den festen Lack dient, wie erwähnt, meist Kolophonium, das mit Auripigment, Aloeharz usw. gefärbt wird. Die Lösungen des falschen Schellacks sind häufig mit Bismarckbraun oder Drachenblut versetzte Lösungen von Kolophonium in Alkohol. Es haben daher die Methoden der Wertbestimmung des Schellacks hohe Bedeutung erlangt. Neben dem Verhalten gegen Petroläther und Äther bedient man sich neuerdings nach Langmuir der Jodzahl als Unterscheidungsmittel, die bei Schellack im Mittel 18 (nach Bottler 8,5), bei Kolophon 228 (Bottler 125) beträgt. Außerdem gibt die Bestimmung der Säure- und Esterzahlen Aufschlüsse, da Schellack hauptsächlich Esterharz (Esterzahl ca. 165; Säurezahl ca. 60), Kolophonium dagegen hauptsächlich saures Harz (Säurezahl ca. 160, Esterzahl ca. 5) ist. Zur Erkennung des Kolophons dient ferner die Storchsche Farbenreaktion.

Neuerdings gab Endemann eine Methode zur Bestimmung des Schellacks an, die auf der Umwandlung seiner Säuren durch Eindampfen mit konz. Salzsäure in durch Alkohol nicht ausziehbare Verbindungen beruht. Hiernach darf echter Schellack nach dieser Behandlung an Alkohol nicht mehr als 8% abgeben. Nach Endemann soll übrigens Schellack zu $^2/_3$ aus Säureanhydriden bestehen, worunter Trioxypalmitinsäure gefunden wurde.

Der gebleichte Schellack ist in Alkohol nicht immer so leicht löslich als der rohe. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich eine ähnliche Umwandlung durch Licht, oder die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, wie sie bei der Methode von Endemann künstlich bewirkt wird und, wie erwähnt, auch bei Belichtung von Asphalt stattfindet.

Die an dieser Stelle einschlägige Verwendung des Schellacks ist die zur Herstellung von Spritlacken, von welchen die bekanntesten die Tischlerpolitur und die Metallacke sind.

Der sog. Arizonaschellack oder Sonoragummi ist vom Stocklack verschieden und stammt von Larrea mexicana. Der seit einiger Zeit im Handel befindliche Polluxschellack von Dr. Schaal ist ein Kunstprodukt aus gehärtetem Kolophon, (sog. Ambrolspritlack).

In jüngster Zeit brachte die chemische Fabrik Gebr. Schubert in Berlin ein Schellackersatzmittel unter der Bezeichnung „Carpentol" in den Handel.

Bezüglich der übrigen zahlreichen Schellackersatzmittel, die zumeist der Klasse der künstlichen Harze angehören, muß auf den Abschnitt: „Surrogate für Schellack" in dem neuesten Werke von L. Andés: „Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation" und auf den Artikel desselben Autors über „Erfahrungen mit Schellackersatzprodukten" in Nr. 38 der Farbenzeitung 1908 verwiesen werden.

Neue Lösungsmittel für Hartharze.

Die starken chemischen Veränderungen, welche die Edelharze Kopale und Bernstein beim Schmelzen zum Zwecke der Herstellung von Öllacken erleiden, legten den Gedanken nahe, Lösungsmittel für diese Harze zu finden, so daß die so erhaltenen Lacküberzüge nach dem Verdunsten dieser Mittel direkt die Eigenschaften der betr. unveränderten Naturharze zeigen würden.

Es wurden in neuerer Zeit eine große Reihe von organischen Lösungsmitteln für diesen Zweck vorgeschlagen. So Azeton, Amylalkohol, Amylazetat, ferner wurde schon im Jahre 1895 von Flemming ermittelt, daß sich harte Harze in gewissen chlorhaltigen organischen Mitteln wie Dichlorhydrin und Epichlorhydrin lösen. Bottler zeigte neuerdings, daß sich allerdings weichere Kopale wie Kowri- und Manilakopal in Dichlorhydrin völlig lösen, harte dagegen nicht. Es wurden dann ferner zu gleichem Zwecke Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzole und in jüngster Zeit Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen vorgeschlagen. Diese chlorierten Lösungsmittel haben meist den Vorzug, wegen ihrer hohen Molekulargewichte und entsprechend hohen Siedepunkte an sich gute Lösungsmittel für organische Stoffe zu sein. Außerdem sind sie sehr schwer brennbar und und daher nicht feuergefährlich, was sie zur technischen Verwendung empfiehlt.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Kombination zweier Lösungsmittel, die nacheinander angewendet werden; ein anderes auf dem Zusetzen von Kampher zu Alkohol als Lösungsmittel. Neuerdings wurde das Terpineol, ein sauerstoffhaltiges Derivat des Terpentinöles, als Lösungsmittel für harte Kopale vorgeschlagen. Es löst sie in der Tat; aber die Lösungen fladen beim Zusatz von Leinöl aus. Man wird daher bei Anwendung derartiger Lösungsmittel vielfach darauf verzichten müssen, Öllacke herzustellen. Auch entsteht

die Frage, wie sich das jeweilige Mittel beim Verdunsten verhält und ob die betr. Lacke entsprechende Trockenfähigkeit besitzen. Es scheinen die meisten dieser Arbeiten nicht über das Stadium des Laboratoriumsversuches hinausgediehen zu sein.

Erkennung und chemische Analyse der Harze.

Die Erkennung und Analyse der Harze ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie, sofern es sich um Charakterisierung der Harze als Bestandteile von Lacken handelt. Daß die Harze im natürlichen Zustande vom Fachmanne an äußeren Merkmalen wie Farbe, Gestalt, Geruch usw. leicht erkannt werden, ist hier deshalb erwähnenswert, weil die Schwierigkeit ihrer Erkennung, wenn sie aus ihren Lösungen in Harzen abgeschieden ohne diese Merkmale vorliegen, um so größer ist. Außer dem Fehlen dieser kommt hier noch der Umstand hinzu, daß nicht alle Harze durch die üblichen Fällungsmittel restlos aus den Lacken gefällt werden, so daß hierdurch manchmal Entmischung der Bestandteile des angewendeten natürlichen Harzes stattfindet und so dessen Identifizierung erschwert wird. Endlich ändert, wie schon erwähnt, die Sauerstoffaufnahme die ursprünglichen Eigenschaften der Harze im Laufe der Zeit derart, daß auch hierdurch ihre Erkennung in Lacken, Ölfarben und besonders in alten Bildern sehr erschwert wird.

Von den physikalischen Unterscheidungsmerkmalen der Harze entfallen also in diesen Fällen jene der Farbe und Form; dagegen können der Geruch, die Härte und Schmelzbarkeit der aus Lacken isolierten natürlichen Harze brauchbare Anhaltspunkte geben. Der Vornahme dieser Proben muß sorgfältige Entfernung von Anteilen des Lösungs- oder Fällungsmittels durch Trocknung vorausgehen. Die Geruchsprobe kann beim Reiben des Pulvers in der Hand oder besser beim Erhitzen stattfinden. Auf diese Weise wird u. a. reiner Mastix sicher erkannt. Obwohl die Schmelzpunkte der Harze zwischen 75 und 360° liegen, so bilden sie in der Praxis doch nur ein Unterscheidungsmerkmal von beschränktem Werte, da die höher schmelzenden Harze wie Kopal und Bernstein bei der Herstellung von Lacken nicht als solche, sondern im zersetzten Zustande verwendet werden, wo sie relativ niedrige Schmelzpunkte zeigen. Man kann diese Art der Bestimmung daher nur bei den aus den Lacken ausgefällten natürlichen Harzen anwenden. Außerdem ist zu erwähnen, daß die Bestimmung der Schmelzpunkte der Harze je nach der Art der Ausführung verschiedene Werte liefert. Bei der Bestimmung im offenen Rohr schmilzt

Kolophonium bei	(70°)[1]	75—78—(100—130°)
Galipot	(65°)	75—100°
Sandarak		145—148°
Levant.-Mastix	(90°)	105—120°
Padang-Dammar	(75°)	100—150°.

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen den Punkt des Erweichens.

Die Bestimmung der spez. Gewichte kann hier in den wenigsten Fällen von Nutzen sein, da sie bei den in Lacken vorkommenden natürlichen Harzen zu geringe Differenzen aufweisen (1,04—1,09). Es bleibt daher von physikalischen Methoden zur Erkennung der Harze nur noch die Bestimmung des Verhaltens gegen verschiedene Lösungsmittel. Diese Methode wurde bei dem durch die Verhältnisse bedingten anfänglichen Mangel exakterer Verfahren sehr eingehend und hauptsächlich von Sacc, Hirschsohn, Dieterich, Flemming, Valenta, Tschirch u. a. durchgebildet. Es kommt hier hauptsächlich die Frage in Betracht, welche organischen Lösungsmittel die in Frage kommenden Harze aus Lösungen fällen und in zweiter Linie, wie sich die einzelnen Harze durch verschiedene Lösungsmittel voneinander unterscheiden lassen. Als Fällungsmittel für die meisten Harze, auch Bernstein- und Kopalkolophonium, dient Petroläther vom Siedepunkt 80°. Die Fällung ist jedoch in wenigen Fällen eine absolute. Fichtenkolophonium ist dagegen darin größtenteils löslich. Als Unterscheidungsmittel der einzelnen Harze bezüglich der Löslichkeit dienen Äther, Alkohol, Azeton, Benzol, dann Chloralhydrat (Mauch), Epichlorhydrin und Dichlorhydrin (Valenta). So sind in 96% Alkohol völlig löslich: Kolophonium, Sandarak, Elemi und Schellack; teilweise löslich: Mastix und Dammar. In Benzol sind löslich: Kolophonium und Elemi, unlöslich: Sandarak und Schellack. Die beiden letzteren unterscheiden sich durch die Löslichkeit des ersteren in Äther. Hierdurch wird der Schellack auch vom Kolophonium unterschieden. Dammar wird durch sein Verhalten gegen Azeton erkannt.

Von den chemischen Methoden zur Unterscheidung der Harze sind seit langem die Farbenreaktionen in Anwendung. Der Wert derselben wurde zeitweise überschätzt und dann wieder unterschätzt. Von den vielen im Laufe der Zeit bekannt gewordenen Farbenreaktionen sind wenige für den vorliegenden Zweck brauchbar. Sie dienen meist zur Identifizierung eines einzelnen Harzbestandteiles, der aus einer Mischung solcher bereits durch eine andere Methode abgeschieden bezw. erkannt ist. Man hat zwischen rasch verschwindenden und längere Zeit stehenbleibenden Farbenerscheinungen zu unterscheiden. Für die in Lacken zumeist verwendeten Harze kommt nur die schon erwähnte Storchsche Reaktion in Betracht, die wie nochmal erwähnt werden soll, nur bei Gegenwart von Fichten-Kolophonium, Galipot, wenn es Abietinsäure enthält und Harzölen eintritt und in dem Auftreten einer tief- bezw. hellvioletten, bei Harzölen purpurroten, rasch verschwindenden Färbung besteht. Weder Mastix noch Sandarak, Dammar, Schellack, Elemi usw. geben diese Färbung, sondern eine meist mit hellgelb und mit hellbraun oder rötlichbraun endigende. Die Färbungen, welche mit dem gleichen Reagens die Kopaivabalsame und -Öle geben, sind im Gegensatz zu obigen lange Zeit stehen bleibende. Kolophonium und solches enthaltendes Galipot können also durch diese Reaktion sicher erkannt werden. Die Unterscheidung beider kann durch Azeton oder besser durch den Nachweis der Pimarsäure des letzteren geschehen. Die Abscheidung

beider Harze aus Gemischen erfolgt indes am besten durch Ausziehen mit kalter Sodalösung.

Sicherer als die genannten qualitativen Methoden zur Unterscheidung sind die von Kremel eingeführten quantitativen Methoden der Bestimmung der Säure-, Verseifungs-, Esterzahl, Bestimmung des unverseifbaren Anteiles usw. Diese Methoden geben die ersten und wichtigsten Anhaltspunkte für die Lösung der Frage der Zugehörigkeit eines Harzes zu einer der von Tschirch aufgestellten Klassen derselben. Findet man z. B. bei dem Harzbestandteil eines Lackes eine Säurezahl weit über 100 und gibt derselbe die Storchsche Farbenreaktion, so besteht er der Hauptsache nach aus Kolophon. Liefert ein Harzbestandteil eines Lackes eine hohe Verseifungszahl, einen beträchtlichen unverseifbaren Anteil und eine niedrige Säurezahl, so kann er nur ein hauptsächlich aus Resinen und Resenen bestehender sein und man wird sodann die qualitativen Proben zu seiner Identifizierung heranziehen, wobei event. die Isolierung irgend eines charakteristischen kristallisierten Bestandteiles nach Tschirch notwendig wird.

Durch sinngemäße Kombination von qualitativen und quantitativen, von Erkennungs- und Trennungsreaktionen wird man also in nicht allzu verwickelten Fällen mit größerer oder geringerer Sicherheit Harze als Lackbestandteile erkennen können. Es wird später genauer ausgeführt werden, daß für die Unterscheidung von Bernstein- und Kopalkolophonium zurzeit analytische Methoden nicht bestehen, wie denn überhaupt die Harzchemie ein auf Schulen und in der Praxis zu Beginn des 19. Jahrhunderts zwar eifrig betriebenes, aber später und bis zum heutigen Tage stark vernachlässigtes Wissensgebiet ist. Bekanntlich haben erst in neuester Zeit Tschirch und Dieterich die Harzchemie in Bahnen geleitet, die hoffen lassen, daß sie im Laufe der Zeit ähnliche Erfolge bringen werden wie etwa die Chemie der organischen Farbstoffe.

Künstliche Harze[1].

Die Bestrebungen, natürlichen sauren Harzen durch Veränderung ihres chemischen Charakters (Umwandlung in Harzester usw.) bessere Eigenschaften zu geben, haben, wie schon angeführt, gewisse Erfolge erzielt.

Neuerdings ging man jedoch zur Darstellung sogen. künstlicher Harze über. Derartige bei chemischen Operationen oft entstehende Produkte sind längst bekannt. Sie besitzen in ihrer Zusammensetzung meist nur sehr geringe Ähnlichkeit mit den natürlichen Harzen, doch kommen sie ihnen in bezug auf eine Reihe physikalischer Eigenschaften nahe. Chemisch sind sie durch Fehlen der Sauerstoffaufnahmefähigkeit von diesen verschieden. Naturgemäß muß man darauf bedacht sein, bei ihrer Darstellung nur neutrale,

---

[1]) Vgl. „Die synthetischen Harze" von L. Gragnot. Rev. génér. Chim. pure, appl. 1907.

möglichst unverseifbare Verbindungen zu erhalten. Die durch Einwirkung von Formalin (Formaldehyd) auf Phenole (Karbolsäure, Kienöle, Naphthalin usw.) erhaltenen harzartigen Verbindungen entsprechen diesen Bedingungen. Einige von ihnen sollen so gute Eigenschaften haben, daß sie sich zur Lackfabrikation eignen. Es ist indes fraglich, ob sie die natürlichen Resene an Qualität erreichen.

Die Absicht, durch die Fortschritte der Wissenschaft und Technik das gute Alte durch besseres Neues zu ersetzen, ist zu begrüßen; doch ist auch hier vor Voreiligkeit zu warnen und die Einführung künstlicher Harze in die Lackfabrikation und Farbentechnik erst nach allseitiger wissenschaftlicher und praktischer Prüfung vorzunehmen. Es ist ferner zu widerraten, derartige Kunstprodukte unter irreführenden Namen zu vertreiben. Das wirklich Gute bürgert sich am besten unter dem eigenen Namen ein. Unter allen Umständen ist vor vorzeitiger Einführung derartiger Neuerungen in die Künstlerfarbenfabrikation zu warnen.

27. Kapitel.

Die Lacke.

Die Lackiererei, d. h. die Kunst des Überziehens von Holz- und Metallgegenständen mit aus Pflanzensekreten gewonnenen Stoffen, welche infolge ihrer Unempfindlichkeit gegen Atmosphärilien, ihrer Härte und ihres Glanzes den betr. Waren große Dauerhaftigkeit, Schönheit und Wert verleihen, stammt aus dem Orient und soll zuerst von den Japanern im Anfange des 3. Jahrh. nach Chr. ausgeübt worden sein, als sie auf ihrem ersten Kriegszuge nach Korea dort den Lackbaum kennen gelernt hatten (Tschirsch). Die Lackindustrie kam dann auch in China in Aufnahme und erreichte in Japan im 17. Jahrh. ihren Höhepunkt. Die chinesischen und japanischen Lackwaren sind bis heute in bezug auf Dauerhaftigkeit und Schönheit in Europa unerreicht. Die Ursachen hiervon liegen in der Eigenart des Ausgangsmateriales, der Art seiner Verarbeitung, die mit klimatischen Verhältnissen in Zusammenhang steht, der Niedrigkeit der dortigen Arbeitslöhne und der bisherigen Erfolglosigkeit der Verflanzung des Lackbaumes nach Europa.

Der **echte Japanlack** ist der Milchsaft des Lackbaumes Rhus vernicifera, der in China, Japan und Vorderindien vorkommt. Von allen in Europa verwendeten Baumharzen unterscheidet er sich sowohl in bezug auf die chemische Zusammensetzung als auch die Verarbeitung ganz wesentlich. Nach Untersuchungen von Tschirch u. a. enthält der Japanlack (Ki-urushi) mehrere Lacksäuren, eine Gummiart, ein Enzym und eine giftige nicht flüchtige Substanz, welche die sog. Lackkrankheit (Hautentzündung) verursacht. Das Trocknen des Japanlackes erfolgt nicht mit Hilfe des Sauerstoffes der Luft, sondern infolge der oxydierenden Einwirkung des Enzymes (Fermentes),

welches Oxydase genannt wurde, und vollzieht sich nicht wie bei den europäischen Lacken in trockener, sondern in feuchter Luft. Hierbei wird der in frischem Zustande hellfarbige Lack allmählich dunkel bis schwarz. Der Japanlack enthält zum Unterschiede von den in Europa verwendeten Harzlacken Stickstoffverbindungen. Er ist gegen die meisten chemischen Agentien unempfindlich und von jahrhundertelanger Dauer.

Die in neuerer Zeit unter dem Namen Rhusollacke im Handel vorkommenden Präparate sind nicht identisch mit dem echten Japanlack Kiurushi von Rhus vernicifera, sondern Surrogate. Ebenso sind sämtliche europäische Japanlackpräparate Kunstprodukte. Ihre gegenwärtige Nomenklatur wäre abzuändern.

Im Gegensatze zu den echten japanischen und chinesischen Lacken sind sämtliche in Europa fabrizierten Lacke Lösungen von festen vegetabilischen Harzen oder Umwandlungsprodukten derselben in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Terpentinöl bezw. fetten Ölen. Die hierzu verwendeten Harze sind ausnahmslos frei von Stickstoff und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden natürlichen Umwandlungsprodukten von ätherischen Ölen der betr. Stammpflanzen.

Historisches.

Die alte und größtenteils noch heute in Deutschland gebrauchte Bezeichnung „Firnis“ für diese Fabrikate stammt, wie schon im Kapitel Firnis angedeutet wurde, aus einer Zeit, in der man die Unterschiede in der Zusammensetzung und im technischen Effekte zwischen Firnissen und Lacken noch nicht kannte und daher stets Firnisse herstellte, die im heutigen Sprachgebrauche Lacke sind. Etymologisch und historisch ist allerdings das Wort „Firnis“ für die im frühen Mittelalter bezw. schon im Altertume hergestellten Harzlösungen zutreffend, da es wie schon erwähnt von berenice = Bernstein stammt. Nachdem sich im Laufe der Zeit aus dem Firniskochen, richtiger Lackkochen ältesten Stiles das Kochen der Trockenöle für sich bezw. mit Trockenstotfen entwickelt hat, so hätte man in Deutschland logischerweise für die ersteren Fabrikate den ethmologisch richtigen Namen „Firnis“ beibehalten und für letztere einen neuen, etwa den Namen gekochte Öle einführen sollen, wie dies in England tatsächlich geschah, da dort „Varnish“ Lack bedeutet und die Firnisse „boilled oils“ d. h. gekochte Öle genannt werden. Da diese Bezeichnung sich aber in Deutschland bisher nicht allgemein einführte, sondern hier die alte Qualitätsbezeichnung Firnis auf die neueren Fabrikate übertragen wurde, so mußten naturgemäß die ursprünglich richtig als Firnisse bezeichneten Harzlösungen einen anderen Namen erhalten und werden daher heute als „Lacke“[1]) bezeichnet. Der Name „Firnis“ für gekochte Öle ohne Harzzusatz ist demnach historisch und sachlich unrichtig.

[1]) Der Name „Lack“ in obiger Bedeutung ist nicht zu verwechseln mit „Farblack“, worunter man lasierende Farbstoffe organischen Ursprungs versteht.

Die Lackbereitung und Verwendung in der Malerei reicht in Europa weit in das Altertum zurück. Es wird u. a. angenommen, daß schon das „atramentum", der sog. schwarze Firnis des Apelles ein Asphaltlack gewesen sei. Die dunklen byzantinischen Firnisse waren höchst wahrscheinlich Öllacke. Da die Destillation der ätherischen Öle im Großbetriebe erst gegen Mitte des 16. Jahrh. aufkam, so waren die vor dieser Zeit hergestellten „Firnisse" ausschließlich mit fetten Ölen als Lösungsmittel hergestellt. Sie fanden seit dem 5. Jahrh. als Vergoldermordents Anwendung. Das Luccamanuskript (Zeitalter Karls des Großen) enthält ein Rezept zur Darstellung eines „Firnisses" aus Leinöl, Lärchenterpentin, Kiefernharz, Mastix, Bernstein oder Sandarak, Kirschgummi, Myrrhe und Mandelbaumgummi; ein beredtes Zeugnis dafür, daß man schon im frühen Mittelalter manchmal wie vielfach heutzutage bei Herstellung von Malmitteln zu viele und zu verschiedene Ingredienzien verwandte. Auch dieser Firnis ist ein Öllack. Heraclius im 9. Jahrh. und Theophilus im 12. Jahrh. beschreiben einfachere Firnisse, die mit Gummi fornis (nach Berger wahrscheinlich Sandarak und Leinöl) hergestellt waren. Die Vernice liquida des Cennino war nach dem Bolognerser Manuskript ebenfalls mit Sandarak hergestellt. Das Oleum preciosum des Straßburger Manuskriptes, des ältesten in deutscher Sprache geschriebenen Malerbuches aus dem Anfange des 15. Jahrh. enthielt ebenfalls einen Öllack. Neben diesen durch Kochen von Leinöl usw. mit Sandarak oder geschmolzenem Bernstein hergestellten dunklen Lacken (roter Firnis) wurden später helle Lacke hergestellt, die wahrscheinlich durch Lösen von Harzen wie Mastix usw. in ätherischen Ölen (Terpentinöl) hergestellt wurden. Das Vernicium album aus dem 13. Jahrh. enthielt nach Eastlake Terpentinharz. Der „weiße Firnis aus Brügge", der lange vor den Van Eyck Exportartikel war, ist nach Ilg und Berger ebenfalls mit Terpentinöl hergestellt. Nach Armenini war der sog. Rubensfirnis ein Gemisch aus Mastix, Olio d'Abezzo und Olio di sasso, d. h. eine Lösung von Mastix und venetianischem oder Straßburger Terpentin in Steinöl. Diesen Firnis wendeten nach De Mayerne auch Van Dyck, Rembrandt und Hoogstraten an. Man erkennt hieraus, daß der Gebrauch von Terpentinersatzmitteln sehr alt ist. Der Firnis des Van Dyck soll eine Lösung von Terpentin in Terpentinspiritus gewesen sein.

Aus dieser historischen Darstellung geht hervor, daß die im frühen und späteren Mittelalter verwendeten Lacke zweierlei Art waren:

1. Die älteren **Öllacke,** d. h. Lösungen von Harzen in Leinö bezw. anderen gekochten Trockenölen, und

2. die spätmittelalterlichen **Essenzlacke,** d. h. Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen wie Terpentinöl, Lavendelöl usw.

Hierzu kommen heutzutage noch die **Spritlacke,** d. h. Lösungen von Harzen in Weingeist. Als Materialien für letztere kommen hauptsächlich Schellack, dann auch Sandarak, Mastix und venetianisches Terpentin in Betracht.

Wirkung und Verwendung der Lacke.

Die Lacke dienen zum Schutze der unter ihnen befindlichen Farbschichten usw. gegen den Einfluß der Atmosphärilien und zwar hauptsächlich der Feuchtigkeit, gegen Abscheuern usw. Dieser Schutz kann nur dann nach ersterer Richtung hin ein wirksamer sein, wenn die Lackschichten (Harzschichten) für Gase weniger durchdringbar sind als die unter ihnen befindlichen Ölfarbenschichten. Daß dies tatsächlich der Fall ist wurde vor längerer Zeit von dem Engländer A. O. Laurie in der Weise gezeigt, daß er die Einwirkung der Feuchtigkeit auf entwässertes Kupfersulfat beobachtete, das in Öl- bezw. Harzschichten eingebettet war. Neuerdings studierten Täuber und Eibner die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Bleiweiß in Öl bezw. in Harz und fanden übereinstimmend mit Laurie, daß Harze gasdichter abschließen als fette Öle. Es sind also die Lacke ein wirksamer Schutz der Anstriche und Bildschichten gegen die Einflüsse der Feuchtigkeit und schädlicher Gase. Nach Laurie bietet Bernsteinkolophonium in Terpentinöl gelöst den wirksamsten Schutz. Da die fetten Öle am wenigsten dicht abschließen, so ist es erklärlich, daß Ölfarben dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit besonders im Freien weit rascher zugrunde gehen als mit geigneten Lacken überzogene oder bereitete Farben. Die Ursachen der geringeren Dichtigkeit der Ölanstriche liegen wahrscheinlich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Trockenprozesse bei fetten Ölen bezw. Harzlösungen. Beim Trocknen der ersteren wird nicht nur eine beträchtliche Menge Sauerstoff aufgenommen und so die Dichte der Schichte verringert, sondern auch Wasser, Kohlensäure und niedrige Fettsäuren in geringen Mengen abgegeben. Hierdurch wird die Linoxynschichte poröser als die Schichte frischen Öles. Diese Vorgänge fallen beim Trocknen der Essenz- und Spritlacke fort, so daß sie gasdichter sind als eine Schichte getrockneten fetten Öles. Diesem Vorteil der Harzacke stehen gegenüber die geringere Elastizität und geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber der Feuchtigkeit. Ein gasdichter und gleichzeitig gegen Feuchtigkeit beständiger Lack kann daher nur ein aus Harz mit Zusatz von fettem Öl bestehender sein.

Gewerbliche Lacke.

Die drei erwähnten Arten von Lacken kommen sowohl in der Kunstmalerei als in der Lackiererei und Poliererei in Anwendung. Die Anforderungen an ihre Haltbarkeit sind je nach Verwendungsart verschieden. Bei den in der Lackiererei gebräuchlichen Lacken werden an die Haltbarkeit die größten Anforderungen gestellt. Dies gilt besonders für die sogen. Außenlacke oder Luftlacke, d. h. jene Lacke, welche im Freien haltbar sein müssen. Solche sind die Kutschenlacke, Güterwagenlacke, Blech- und Schilderlacke, Lokomotivlacke, Banklacke usw. Diese werden in bezug auf Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, schroffe Temperaturwechsel, andauernd höhere Temperatur usw. beansprucht. Es kommen hier naturgemäß nur Lacke aus besten Harzen wie Bernstein und

harten Kopalen als Öllacke in Betracht. Diesen Lacken an Qualität nahestehend sind einige sogen. Innenlacke, wie Fußboden, Tischplattenlacke, welche hauptsächlich Druck und Abscheuerung auszuhalten haben. Es bestehen ferner Unterschiede in Qualität und Anwendung zwischen Schleiflacken und Überzugslacken. Weniger strenge Anforderungen werden an Möbel-Gestell-, Eichenholz- und Dekorationslacke gestellt. Von diesen wird zum Teil hauptsächlich Hochglanz verlangt. Hier kommen daher meist Essenzlacke in Verwendung. Von den Spritlacken wird hauptsächlich Schellack in der Poliererei verwendet.

I. Öllacke.

Zur Herstellung der besten Öllacke dienen Bernstein und Kopale. Ihre heutige Fabrikation ist im wesentlichen noch dieselbe, wie sie schon im 12. Jahrh. von dem Mönche Theophilus beschrieben wurde (de glutine vernition). Da die beiden Harze wie erwähnt in Terpentinöl und fetten Ölen nur teilweise löslich bezw. unlöslich sind, so werden sie vor Zugabe des Trockenöles (meist Dicköle oder sog. Lacköle) geschmolzen. Die hierbei unter beträchtlichem Substanzverlust (Wasser, Bernsteinsäure, Bernsteinöl bezw. Kopalöl) hinterbleibenden Zersetzungsprodukte dieser Harze (Bernstein- und Kopalkolophonium) lösen sich in der Wärme leicht in fetten Ölen. Die so erhaltenen Lacke werden je nach der Menge des verwendeten Öles bezw. Harzanteiles in verschiedener Qualität bezüglich Härte und Dauerhaftigkeit hergestellt und diese bedingen die Art der Anwendung. Es ist zu bemerken, daß in diesen Lacken nicht die Eigenschaften der unveränderten Harze, sondern jene ihrer Schmelzprodukte zur Geltung kommen. Diese sind von viel geringerer Härte als die Harze selbst und auch spröder als diese.

Der Wunsch, auch in den Öllacken, ähnlich wie in den Essenzlacken, die Eigenschaften der unveränderten Harze auszunützen, führte zu Versuchen, Lösungsmittel für Bernstein und Kopal zu finden. Sie reichen zum Teil weit in das Mittelalter zurück. Doch sind die zahlreichen Mitteilungen hierüber irreführend, da es sich hierbei meist nur um teilweise Lösung handelte.

Daß Bernstein in verschiedenen Lösungsmitteln teilweise löslich ist, war frühzeitig bekannt. So löst, wie erwähnt, Chloroform ca. 25 %. Nach Tschirch werden dem Succinit durch andauernde Behandlung mit Alkohol 30 % löslicher Anteile entzogen. Die Angaben über die vollständige Löslichkeit des gepulverten Bernsteins in heißem Bernsteinöl beruhen auf Irrtum. Dagegen löst sich Zanzibarkopal in seinem Öle in der Hitze, fladet aber auf Zusatz von Leinöl aus und ist dann nicht mehr ganz in Lösung zu bringen. Leichter lösen sich weichere Kopale z. B. in Alkohol und zwar teilweise selbst die härtesten wie Zanzibarkopal; dieser jedoch auch nur in gepulvertem Zustande. Derselbe löst sich außerdem in Rizinusöl, Terpineol. In ozonisiertem Terpentinöl (Andés) lösen sich Manilla- Kauri- und Sierra-Leone-kopale, sowie in kombinierten Lösungsmitteln wie Terpentinöl-Benzin

usw. Es gelingt auf diese Weise Essenzlacke aus Kopalen herzustellen, die meist sehr hell sind und zum Teil als Bilderlacke Verwendung finden (Copal à l'essence).

Neuerdings stellt man Öllacke aus harten Kopalen und Bernstein in der Weise dar, daß man das gepulverte Harz mit Chloroform auszieht bzw. quellbar macht und nach Zusatz von Leinöl bis zur Lösung weiter erhitzt. Zuletzt wird das Chloroform abdestilliert. Nach einem neueren amerikanischen Patent wird Bernstein ohne vorheriges Schmelzen durch Verkochung mit Trockenölen bei sehr hohen Temperaturen (600—700°) auf Lack verarbeitet. Daß hierbei eine weitgehende Zersetzung des Harzes eintritt ist einleuchtend. Nach einem weiteren Verfahren von Coffignier werden harte Kopale zuerst unter Zusatz von Naphthalin ausgeschmolzen und dann der Öllack hergestellt; doch finden diese Methoden noch keine ausgedehnte Verwendung gegenüber der alten durch Lösen der Schmelzprodukte der betr. Harze in Ölen gekennzeichneten und zwar hauptsächlich deshalb, weil die betr. Lacke entweder zu schnell trocknen, oder sich nicht ohne Ausscheidung des Harzes mit Öl versetzen lassen[1]). Ein Nachteil der durch Schmelzen der Harze erzielten Öllacke ist ihre relativ dunkle Farbe, die sich hauptsächlich bei Bernsteinlack bemerkbar macht, so daß diese Lacke mit hellen Pigmenten nicht angerieben werden können, bezw. als Überzüge die Unterlage zu dunkel färben. Die Kopale, welche sich mit Ausnahme der härtesten Sorten, wie Zanzibarkopal usw. bei niedrigerer Temperatur ausschmelzen lassen als Bernstein, liefern demgemäß hellere Lacke als dieser. Das Ausschmelzen dieser Harze bildet die wichtigste Operation bei der Fabrikation der Öllacke. Es geschieht heutzutage zumeist in Apparaten, welche mit Pyrometer, Kühlvorrichtung, Zuleitung für gespannten Dampf und Kondensationsapparat zum Auffangen der Destillate verbunden sind[2]). Das Ende des Schmelzvorganges wird u. a. daran erkannt, daß eine Probe des geschmolzenen Harzes sich in erwärmtem Lacköl klar löst und auch nach dem Erkalten, sowie auf Zusatz von Terpentinöl gelöst bleibt und ferner an der Menge des Destillates, das ca. 20—25 % betragen soll. Die beim Ausschmelzen von harten Kopalen verwendete Temperatur beträgt ca. 360°.

Über die Qualitätsunterschiede zwischen Bernstein- und Kopallacken

bestehen zurzeit in Fabrikanten- und Konsumentenkreisen geteilte Ansichten. In England wird nach R. Ingham Clark Bernsteinlack nicht geschätzt und nur Kopallack produziert. Ob hier die leichtere Einfuhr der Kopale oder die größere Elastizität der betr. Lacke ausschlaggebend ist, läßt sich schwer beurteilen. Andererseits wird

[1]) Neuerdings stellt A. Livache Kopallacke durch Lösen eines Kopales in Amylalkohol unter Zusatz von salpetriger Säure, Zusatz von Terpentinöl und Abdestillieren des Amylalkohols her. (Farbenzeitung.)

[2]) Näheres über Fabrikation der Öllacke s. M. Bottler, Lack- und Firnisfabrikation. Halle 1908.

u. a. in Deutschland betont, daß überall da, wo die Farbe des Bernsteinlackes nicht stört — die grüne Fluoreszenz kann beseitigt werden — und nur harte und wetterfeste Lacke in Betracht kommen, Bernsteinlack am Platze ist. Es ist außerdem darauf hinzuweisen, daß der Begriff „Bernsteinlack" ein viel enger umgrenzter ist, als der Begriff „Kopallack". Zu ersterem wird fast nur eine Art von Material verwendet, der Succinit, wenn auch in verschiedenen Qualitäten, während den zahlreichen Sorten von Kopalen, vom fossilen Zanzibar bis zum rezenten Manilla-, Borneo- und Dammarkopal, ebenso viele Sorten von in der Qualität sehr verschiedenen Lacken entsprechen. Es scheint übrigens, daß die härtesten Kopale mit dem Bernstein die Eigenschaft teilen, etwas sprödere Lacke zu geben, als Kopale von mittlerer Weichheit. Die englischen Kutschenlacke werden nur aus Kopalen hergestellt. In Deutschland werden zurzeit wohl infolge der englischen Einflüsse vielfach Bernsteinlacke für Kopallacke gehandelt. Im allgemeinen haftet aber hier an dem Namen Bernsteinlacke noch die Vorstellung bester Lacke und daher werden noch häufiger Kopallacke als Bernsteinlacke gehandelt. Im Interesse des deutschen Bernsteinhandels erscheint es geboten, die absprechenden ausländischen Urteile über Bernsteinlacke als nicht hinreichend begründet zu bezeichnen. Falls gewisse Sorten von Kopallacken sich unzweifelhaft als besser erweisen sollten, so wären sie künftig unter dem Namen „Bernsteinlack" keineswegs hinreichend gekennzeichnet.

Zur Nomenklatur der gewerblichen Lacke.

Wie oben mitgeteilt sind die besten gewerblichen Öllacke Lösungen von geschmolzenen Harzen aus Bernstein und verschiedenen Sorten von Kopalen in Lackleinöl, versetzt mit Terpentinöl. Ihre Gebrauchsfähigkeit für die verschiedenen Verwendungen, welchen sie zu dienen haben, ist zunächst allerdings abhängig von der Qualität des zur Verschmelzung gekommenen Harzes. Hier treten aber nicht nur Unterschiede zwischen Bernstein einerseits und Kopalen irgendwelcher Sorte andererseits auf, sondern es ergeben sich auch sehr verschiedene Verwendungsmöglichkeiten für die qualitativ so sehr verschiedenen Kopale untereinander. Außerdem ist bestimmend für die Verwendbarkeit des betr. Lackes die Menge an fettem Öl, die er enthält. Die einen müssen mager hergestellt werden, d. h. wenig Öl enthalten, die anderen dürfen nur fett hergestellt werden, um bestimmten Zwecken zu dienen. Es ist also ersichtlich, daß der Harzbestandteil allein die Qualität eines gewerblichen Öllackes nicht festlegt. Daher sagen Namen wie „Bernsteinlack" und „Kopallack" viel weniger über die Natur und Verwendbarkeit eines Lackes aus als Namen wie „Kutschenlack" oder „Schleiflack", „Banklack", „Lokomotivlack" usw. Erstere erhalten erst engere Bedeutung durch Zusatz der Verwendungsart in Namen wie Bernsteintischplattenlack, Kopalfußbodenlack usw.

Da nun, wie schon angedeutet, chemische Unterschiede zwischen Bernsteinkolophon und den diesem nahekommenden geschmolzenen

Kopalen zwar wahrscheinlich vorhanden, aber zurzeit noch nicht exakt nachweisbar sind und somit der wissenschaftliche Qualitätsbegriff (Substanzbezeichnung) in beiden Fällen nicht feststeht, andererseits aber aus beiden Materialien annähernd gleich verwendbare, in Einzelheiten jedoch qualitativ verschiedene Öllacke hergestellt werden können, so haben die ursprünglich nur für die Naturprodukte geltenden Substanzbezeichnungen Bernstein bezw. Kopal in den Zusammensetzungen: Bernsteinlack und Kopallack lediglich den Wert von Qualitätsbezeichnungen. Außerdem haben sie hier noch an Bestimmtheit bedeutend verloren, da ihre Qualitätsunterschiede gegenwärtig wissenschaftlich noch nicht festgelegt werden können.

Um indes auch jetzt schon die Nomenklatur der Öllacke auf eine möglichst sichere Basis zu stellen, wurde in letzter Zeit auch diesem Gegenstande besondere Aufmerksamkeit zugewendet: Der Verband deutscher Lackfabrikanten äußerte sich vor einiger Zeit über diese Frage folgendermaßen: „Die Benennungen „Bernstein"- und „Kopallack" bezeichnen zurzeit handelsüblich Öllacke, welche einen gewissen Verwendungszweck zu erfüllen haben und unter Zusatz von entweder Kopal oder von Bernstein, welche beide Rohstoffe als gleichwertig [1]) zu betrachten sind, hergestellt sein müssen, wenn nicht ausdrücklich vom Käufer verlangt wird, daß diese Öllacke lediglich aus Bernstein, bezw. Kopal hergestellt sein müssen. Der Verein beschließt ferner, die Namen Bernstein- und Kopallack möglichst abzuschaffen und diese Lacke in der Zukunft immer mehr nach ihren Verwendungszwecken z. B. als Fußboden-, Türenlack usw. zu bezeichnen." Auf der Versammlung der Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben und Malmaterialien am 2. Sept. 1907 in Hannover wurde in Erwägung der auf dem Gebiete der Fabrikation, Verwendung und Nomenklatur der Öllacke gegenwärtig bestehenden Verhältnisse folgender den obigen Äußerungen ähnlicher Beschluß gefaßt:

> „Die gewerblichen Öllacke sind künftig im allgemeinen nur nach ihren Gebrauchseigenschaften zu bezeichnen. Falls für besondere Zwecke Bernsteinlacke verlangt werden, hat die Zusammensetzung dieser Lacke ihren Substanzbezeichnungen zu entsprechen."

Vgl. hierzu: „Über eine einheitliche und zweckmäßige Bezeichnung der Lacke im Handel" und: „Über die Bezeichnung Bernsteinlack"; Referate, gehalten auf der erwähnten Versammlung von Dr. W. Herbig-Köln und Dr. A. Eibner (Protokoll der Sitzung der Kommission zur Bekämpfung oon Mißständen usw. in Hannover vom 2. Sept. 1907.)

Die Zusammensetzung der gewerblichen Lacke.

Diese richtet sich, wie schon kurz erwähnt, nicht nur nach der Qualität der verwendeten fetten Öle und Harze, sondern auch be-

---

[1]) Es ist hier gemeint: technisch gleichwertig.

sonders nach den Mengenverhältnissen beider, nach dem Verwendungszweck und der Beanspruchung. Die auf Dauerhaftigkeit am stärksten beanspruchten Außenlacke enthalten nur die besten und härtesten Sorten von Bernstein- bezw. Kopalkolophon. Die Elastizität der Lacke hängt u. a. von dem Gehalte an fettem Öl (Firnis) ab. Hiernach unterscheidet man fette und magere Lacke.

Es gelten im allgemeinen etwa folgende Vorschriften für:

Schleiflack:	10 T. Kauri, geschmolzen;	6 T. Lackleinöl.
Kutschenlack:	10 T. Kongo, geschmolzen;	15 T. Lackleinöl.
Luftlack:	10 T. Kongo, geschmolzen;	12 T. Lackleinöl.

Die so hergestellten „Lackmassen“ oder „Lackextrakte“ werden durch Zusatz von ca. 40—50% Terpentinöl auf gebrauchsfähige Handelsware gestellt. Diese Handelslacke haben ein durchschnittliches spez. Gew. von 0,925.

Die Trockenzeiten dieser Lacke sind je nach Zusammensetzung verschieden. So sind

Schleiflacke in ca. 6–8 Std.
Luftlacke in ca. 15 Std.
Kutschenlacke in ca. 24 Std.

gebrauchsfähig trocken.

Surrogate.

Unter dem Namen Bernstein- bezw. Kopallacke kommen heutzutage auch Lacke in den Handel, welche weder Bernstein- noch Kopalkolophon enthalten. Es sind dies nicht Esterlacke (diese werden, wie erwähnt, unter bestimmten, sie kennzeichnenden Namen gehandelt) und andere solide Fabrikate, sondern meist minderwertige Kompositionslacke verschiedener Art. Daß diesen obige Bezeichnungen nicht zukommen dürfen, liegt auf der Hand und es würden letztere zu bloßen „Phantasiebezeichnungen“ herabsinken, wenn gegen diesen Mißbrauch nicht Einspruch erhoben würde.

Die Frage, ob Bernsteinlacken bezw. Kopallacken, welche aus technischen Gründen fremde Zusätze, wie gehärtetes Kolophon, oder esterifizierte Harze enthalten, diese Bezeichnungen zukommen, beantwortet sich nach der Natur des Hauptbestandteiles derselben.

Die Dr. E. Schaalschen Esterlacke (s. Kolophonium) und die aus durch Sauerstoffaufnahme gehärteten und ev. noch esterifiziertem Kolophonium hergestellten Ambrollacke stellen solide Surrogate für Lacke aus natürlichen Weich- bezw. Hartharzen dar und werden als Möbel-, Fußboden-, Ofen-, Farb- und Schleiflacke, sowie als Luft- und Unterwasserlacke verwendet. Die Ambrollacke sollen in ihren Eigenschaften den Kopal- bezw. Bernsteinlacken sehr nahe kommen. Als Ester besitzen sie jedenfalls nicht die Eigenschaft vieler Kopallacke mit Zinkweiß usw. stockig (dick) zu werden.

Kompositionsfirnisse (Firnisersatzmittel).

Unter diesem Namen kommen für geringere Verwendungen Fabrikate in den Handel, welche im wesentlichen aus Kolophoniumkalk (Harzkalk von Zimmermann) und Terpentinöl, Petroleum, Benzin bezw. Solventnaphtha als Lösungsmittel bestehen und event. mit oder ohne Zusatz von Trockenöl aus oxydiertem Harzöl als Basis hergestellt sind. Die aus derartigen Lacken hergestellten Anstrichfarben sind unter den Namen „Harz- bezw. Harzölfarben" bekannt, werden aber auch an Stelle von reinem Leinölfirnis angeboten. Diese Bezeichnung kann zu Irrtümern Anlaß geben. Es sollen darunter, wie aus obigem hervorgeht, billige, für gewerbliche Zwecke angebotene, Kolophonium und Harzöl im Bindemittel enthaltende Farben verstanden werden. Diese Farben sind also nicht zu verwechseln mit den Harzfarben oder Harz-Ölfarben der Kunstmalerei, welche edle Harze für sich oder in Kombination mit Firnissen als Öllacke enthalten. Infolge ihres Gehaltes an Harzkalk, Kolophoniumkalk und Harzölen zeigen die erstgenannten Sorten von Surrogaten für Öllacke häufig die fatale Erscheinung des „Wiedererweichens" oder „Nachklebens" und raschen Krepierens.

Die Ermittelung der Zusammensetzung der Harzbestandteile von Öllacken gehört im allgemeinen zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie und zwar zunächst aus dem Grunde, weil, wie erwähnt, die Harze zumeist Gemische aus verschiedenen, teilweise noch unbekannten Stoffen sind. Die Untersuchung beschränkt sich daher auf die Ermittelung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Gemische, welche durch Ausfällung aus den Lacken erhalten werden. Da jedoch infolge der verschiedenen Fällbarkeit der einzelnen Gemengteile der Harze bei der Ausfällung oft Entmischung des zur Lackdarstellung verwendeten Harzes eintritt, so ist die Charakterisierung schon in jenen Fällen erschwert, wo die Harze als solche zur Lackdarstellung verwendet werden konnten. Müssen dieselben jedoch, wie Bernstein und Kopale, vorher geschmolzen werden, so ist die Identifizierung zurzeit unmöglich, da die betr. Schmelzprodukte ganz andere Zusammensetzung besitzen als die ursprünglichen Harze. Der Identifizierung muß daher die Charakterisierung dieser geschmolzenen Harze nach physikalischer und chemischer Richtung vorangehen. Wie unter „Bernstein und Kopal" angeführt, ist die chemische Untersuchung dieser sogen. Kolophoniumarten noch nicht so weit vorgeschritten, daß man sie schon jetzt mit Sicherheit von einander unterscheiden könnte. Verhältnismäßig leicht sind dagegen die letzterwähnten Kompositionslacke an ihrem Gehalte an echtem Kolophonium, Harzölen und Mineralölen erkennbar. (Vergl. Analyse der Firnisse im 23. Kapitel und S. 389.)

II. Essenz- und Spritlacke.

Für technische Zwecke kommen verschiedene Lacke in Anwendung, welche sehr rasch trocknen sollen, an deren Haltbarkeit aber

nicht sehr strenge Anforderungen gestellt werden, bezw. welche den Einwirkungen der Atmosphärilien im Freien nicht ausgesetzt werden. Sie sind meist Lösungen mittelweicher und weicher Harze in Terpentinöl bezw. Benzin. Ihre Herstellung erfordert keine besonderen Vorkehrungen. Zu diesen Lacken gehören der Dammarlack, welcher sehr hell ist. Um ihm etwas mehr Elastizität zu geben, versetzt man ihn mit einer geringen Menge von venetianischem Terpentin oder Elemiharz. Dieser Lack hat die unangenehme Eigenschaft des „Blauanlaufens“, ein geringer Grad des Trübwerdens. Die Ursache davon soll der Wassergehalt der meisten Dammare sein. Hierher gehören auch die Kopal-Terpentinöllacke, Lösungen von fein gepulverten Kopalen wie Sierra Leone, Manilla usw. in ozonisiertem Terpentinöl; ferner die Harzlacke, Lösungen von Kolophonium in Terpentinöl und die Asphalt- oder Eisenlacke; dann die Bronzetinkturen, Lösungen von Harzen wie Dammar usw. in Benzin oder Petroleumäther mit Metallpulvern versetzt.

Die Spirituslacke sind Lösungen von Kopalen, Sandarak, Mastix bezw. Schellack in Weingeist. Dieselben finden als Überzugslacke für Papier-, Holz-, Metall- und Blechwaren, dann mit in Alkohol löslichen Teerfarbstoffen gefärbt als Färbelacke, Brillant- und Transparentlacke, Buchbinderlacke und Tischlerpolitur Verwendung. Sie sind naturgemäß sehr spröde und nur für die genannten Zwecke verwendbar. Neuerdings machte Ströhmberg darauf aufmerksam, daß der jetzt vielfach als Lösungsmittel zur Herstellung von Spritlacken verwendete Holzgeist oder Methylalkohol giftig ist.

Sikkative.

Unter Sikkativen im vulgären Sinne versteht man Flüssigkeiten, welche Ölfarben und Lacken zugesetzt werden, um diesen eine kürzere Trockendauer zu geben. Hiervon verschieden sind die trockenen Sikkative, Trockenstoffe oder Sikkativpulver, welche den Ölen beim Kochen zugesetzt werden, um die Umwandlung derselben in Firnisse zu beschleunigen. Hierher gehören sowohl die anorganischen Trockenstoffe wie Glätte, Mennige, Manganborat, als auch die festen Leinölfirnispräparate und Resinate. Da für diese Stoffe neuerdings die Namen „Trockenpräparate“ und „Firnispräparate“ sich eingeführt haben, so wäre es zweckmäßig, die Bezeichnung „Sikkative“ für diese Verbindungen zu verlassen und sie nur mehr im eingangs erwähnten Sinne zu gebrauchen.

Diese Sikkative sind im wesentlichen Auflösungen von Bleilinoleat, Leinölsäurebleipflaster in Terpentinöl. Sie sind von dunkler Farbe, braun bis schwarzbraun und müssen klar und durchsichtig sein und keinen Bodensatz bilden. Über die Art ihrer Einwirkung auf die Trockenfähigkeit gibt das im Kapitel: „Trockenprozeß der Lacke“ erwähnte Aufschluß. Es ist hiernach kaum anzunehmen, daß sie katalytisch wirken. Ihre Trockenwirkung besteht wahrscheinlich darin, daß sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im festen Zustande zurückbleiben. Die bezüglich ihrer Anwendung übliche

Vorschrift, nur geringe Mengen anzuwenden, dürfte weniger eine Folge ihrer ausgiebigen Wirkung als eine Schutzmaßregel gegen die schädlichen Folgen der zu reichlichen Anwendung dieser Mittel sein. Bekanntlich dringt im Lackierergewerbe immer mehr die Ansicht durch, daß allzu rasches Trocknen von Ölanstrichen die Haltbarkeit der Arbeiten ungünstig beeinflußt. Man wird daher von der Anwendung der Bleisikkative, deren schädliche Wirkung schon bei Besprechung der Bleifirnisse erörtert wurde und die hauptsächlich bei Verwendung in Außenlacken im Trübwerden an feuchter Luft besteht, immer mehr abkommen.

Terebine oder Oleobenthine sind Trockenstoffe, welche hauptsächlich zur Herstellung rasch trocknender matter Ölfarben und Lacke dienen. Sie sind im wesentlichen wie die erwähnten Sikkative Lösungen von Bleilinoleat in Terpentinöl, enthalten aber noch Zusätze von Kopal- oder Bernsteinkolophon, wodurch sie rascher trocknen als erstere. Auch diese Mittel beeinträchtigen nach Andés die Dauerhaftigkeit von Lacken und Anstrichen.

Mattlacke.

Für verschiedene gewerbliche und kunstgewerbliche Zwecke verlangt man neuerdings Öl- und Lackanstriche, welche nicht Hochglanz besitzen, sondern matt erscheinen. Die älteren Mattlacke bestanden aus Kopallacken mit Zusätzen von Bienenwachs, verdünnt mit Terpentinöl. Matte Lacke können ferner dadurch erhalten werden, daß die Menge des Terpentinöles im Lacke jene des fetten Öles bedeutend überwiegt. So sind alle bei der Herstellung von Lackiererarbeiten angewendeten Farblacke Mattlacke. Mattes Auftrocknen zeigt auch eine Lösung von Sandarak in Äther und Benzol. Die Ursache desselben ist die allmähliche Ausscheidung des vom Äther gelösten Sandaraks durch das weniger rasch verdunstende Benzol beim Verdunsten des ersteren Lösungsmittels. Aus ähnlichem Grunde dienen Lacke mit Zusätzen der Holzölsäuren als Mattlacke. Gewisse Spritlacke werden durch Zusatz von Borsäure und Naphthalin zu Mattlacken. Neuerdings werden bei Öllacken Zusätze von Kaolin usw. gegeben, um das matte Auftrocknen zu bewirken.

Trockenprozess der Lacke.

Der Vorgang des Trocknens der Lacke ist je nach ihrer Herstellungsart verschieden. Die Sprit- und Essenzlacke trocknen fast ausschließlich durch Verdunsten des Lösungsmittels, die Öllacke in erster Linie durch Verdunsten des Terpentinöles und dann durch Sauerstoffaufnahme des in ihnen enthaltenen trocknenden Öles. Da Sprit am raschesten, Terpentinöl etwas weniger rasch, beide aber sehr viel rascher verdunsten als die fetten Öle trocknen, so ist die Trockendauer der Spritlacke am kürzesten; diesen folgen die Essenzlacke und am langsamsten trocknen die Öllacke. Die Essenzlacke zeigen die Eigentümlichkeit, sich nach dem oberflächlichen Trocknen

zusammenzuziehen, zu schwinden. Es bildet sich nämlich nach dem Verdunsten der größten Menge des vorhandenen ätherischen Öles eine gesättigte Lösung des Harzes in ersterem, welche diesen Teil des Öles langsamer abgibt als das überschüssig zugesetzte. Ist dieser Schwindprozeß behindert, so kann Rißbildung eintreten. Sie erfolgt daher fast stets, wenn Essenzfirnisse in reichlichem Maße als Zwischenlagen oder Auflagen bei Ölgemälden verwendet wurden, deren Farben nicht durchgetrocknet sind, also beim zu frühen Firnissen.

Es wurde schon erwähnt, daß Harzlösungen (Essenzlacke) ohne Runzelbildung auftrocknen. Die Ursache liegt hauptsächlich daran, daß die Sauerstoffaufnahme der Harze beim Trocknen der aus ihnen hergestellten Essenzlacke eine minimale und jedenfalls jener der Trockenöle gegenüber zeitlich kaum in Betracht kommende ist. Aus diesem Grunde bilden auch Öllacke nur in sehr dicken Aufträgen Runzeln bezw., wenn das Öl sehr stark überwiegt. (Vergl. Harzölfarben Kap. 30.)

Es ist indes eine im Laufe der Zeit eintretende Sauerstoffaufnahme auch bei Harzlacken zu beobachten (vergl. Sauerstoffaufnahme des Kolophoniums in der Wärme) und deshalb ist die Identifizierung sehr alter Harzlacke oft sehr erschwert, da die betr. Harze sich durch Sauerstoffaufnahme chemisch und physikalisch verändert haben.

Chemische Analyse der Lacke.

Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Bestimmung der Art und Menge der verwendeten Harze. Bei den Sprit- und Essenzlacken ist diese Aufgabe keine allzu schwierige, da es sich meist nur um die Charakterisierung einzelner Harze wie Schellack, Mastix und Dammar, bei letzteren event. um Nachweis der Anwesenheit von Kolophon als Zusatz handelt. Die Charakterisierung dieser Harze gelingt mittels der Bestimmung der analytischen Konstanten der Löslichkeitsverhältnisse usw. nicht gerade schwierig (s. Analyse der Harze). Sehr viel schwieriger ist die Charakterisierung der Öllacke. Hier handelt es sich meist um Erkennung und Trennung des verwendeten Trockenöles, das in den meisten Fällen Leinöl ist, der Harzbestandteile, welche aus Bernstein- bezw. Kopalkolophonium mit oder ohne Zusatz von gewöhnlichem Kolophonium (in der Technik kurzweg Harz genannt) oder bei Surrogatfirnissen aus Harzestern, bei Kompositionsfirnissen aus Harzkalk usw. bestehen können. Daneben sind die Verdünnungsmittel wie Terpentinöl, Terpentinersatzmittel, sowie Kienöle, Schwerbenzin und Harzöle usw. zu bestimmen. Die Untersuchung derartiger Gemische gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben der analytischen Chemie, andererseits ist die vielfach verbreitete Annahme, man könne die Zusammensetzung derselben keinenfalls ermitteln, unzutreffend. Wie stets beim analytisch-chemischen Arbeiten trennt man auch hier zunächst nach Körperklassen, deren Vorhandensein man durch Reaktionen festgestellt hat und

dann innerhalb der einzelnen so erhaltenen Gruppen von Bestandteilen des Öllackes soweit als dies zurzeit möglich ist, auf einzelne Individuen. Auf diese Weise gelingt es zumeist, entweder einzelne Bestandteile ganz bestimmt zu erkennen oder wenigstens ihre Abwesenheit durch Nichteintreten bestimmter Reaktionen nachzuweisen. Schwierigkeiten bereitet zurzeit noch die Unterscheidung von Bernstein- und Kopalkolophon. Leicht ist die Erkennung und Isolierung fetter Öle als solcher. Unverändertes reines Leinöl wird untrüglich erkannt. Sehr schwierig ist, wie schon a. a. O. erwähnt, die Erkennung verschiedener Trockenöle in Gemischen. Dagegen werden Terpentinöl und seine Surrogate, sowie das gewöhnliche Kolophonium und seine Derivate leicht erkannt. Andererseits ist es selbstverständlich, daß bisher wenig bekannte oder unbekannte Öle und Harze nur durch die allgemeinen Öl- und Harzreaktionen abgeschieden und erkannt werden können. Eine nicht zu unterschätzende Schwierigkeit der Analyse besteht darin, daß die Abscheidungsmethoden bei manchen Harzen, Wachsen usw. keine quantitativen Resultate ergeben, so daß einzelne Bestandteile derselben unermittelt bleiben bezw. sich mit anderen Stoffen des Bindemittelgemisches mischen und so deren Charakterisierung erschweren können. Endlich ist, wie schon erwähnt, analytische Unterscheidung zwischen Bernstein- und Kopalkolophonium als Lackbestandteil z. Z. noch nicht möglich. Fortgesetzte Forschung auf diesem Gebiete wird indes manche der hier noch vorhandenen Schwierigkeiten beheben. Der allgemeine Gang der Analyse von Harzlacken ist etwa folgender: 1. Abscheidung der Verdünnungsmittel, Terpentinöl usw. durch Wasserdampfdestillation und Charakterisierung dieser Anteile im Destillate nach chemischen und physikalischen Methoden. 2. Trennung von fettem Öl und Harz im Rückstande der Dampfdestillation durch Fällungsmethoden, bezw. des freien Kolophoniums durch Sodalösung oder Ammoniak (Rebs). 3. Charakterisierung der gefällten Harze und Ermittelung anorganischer Trockenstoffe. 4. Bestimmung des Leinöls bezw. indirekte Ermittelung der Quantität des Leinöles aus Gemischen dieses mit anderen Trockenölen, soweit dies zurzeit möglich ist.

Analyse der Kopallacke nach A. Rebs. Neuerdings hat der Lackfabrikant A. Rebs eine Methode zur chemischen Analyse von harzhaltigen Kopallacken ausgearbeitet, welche auf dem Prinzipe der Ausfällbarkeit des Kopalkolophons durch Benzin und der Ammoniakreaktion des gewöhnlichen Kolophons beruht. Man verfährt nach dieser Vorschrift, welche gute Resultate liefert, wie folgt:

Man destilliert 10 g des Lackes ab und bestimmt das übergegangene Terpentinöl. 3 g des Destillationsrückstandes werden mit 200 ccm Leichtbenzin versetzt und mit 5 ccm verdünnter Essigsäure gut durchgeschüttelt. Es fällt hierbei der Kopalanteil aus, das Harz bleibt gelöst. Nach 24stündigem Stehen wird filtriert, der Filtrierrückstand in Benzol gelöst und auf dem Wasserbade verdampft. Kopalkolophon bleibt zurück und wird gewogen, die essigsaure Benzinlösung enthält Harz und Öl; das Harz wird durch überschüssiges Ammoniak gefällt und durch Zugabe von Alkohol wieder gelöst. Die erhaltene Flüssig-

keit bildet zwei klare Schichten, deren untere das Harz[1]) enthält, während sich in der oberen das Öl befindet. Aus letzterer bestimmt man durch Abdampfen des Benzins das Öl und ermittelt das Harz aus der Differenz.

Praktische Prüfung der Lacke.

Bei den Lacken genügt die chemische Analyse allein noch weniger als bei den Firnissen zur Wertbestimmung, da hier zur richtigen Zubereitung noch das zweckentsprechende Mengenverhältnis der notwendigen Ingredienzen hinzukommt. Die technischen Lacke werden stets gemäß den bei ihren verschiedenen Anwendungen in Frage kommenden Anforderungen zusammengestellt und es kann daher ein Lack nur dann richtig praktisch beurteilt werden, wenn seine beabsichtigte Verwendung bekannt ist. Man kann daher kaum im allgemeinen von praktischer Prüfung der Lacke sprechen, sondern wird diese stets den Verhältnissen angemessen vornehmen, unter welchen eine bestimmte Lacksorte in der Technik Verwendung findet. Es muß ein Schleiflack anderen Ansprüchen genügen als ein Überzugslack; ein Außenlack anderen als ein Innenlack, ein Fußbodenlack wird anders beansprucht als ein Möbellack, ein Lokomotivlack anders als ein Banklack. Genaue Kenntnis der in den einzelnen Fällen gestellten Anforderungen wird hier die für jeden einzelnen Fall zweckentsprechende praktische Prüfungsmethode ermitteln lassen.

Die allgemeinen für jeden technischen Lack geltenden praktischen Untersuchungsmethoden beziehen sich ähnlich wie bei den Firnissen auf Prüfung der Trockendauer, Klebefreiheit, Nachkleben, Hauchfreiheit, Härte, Elastizität und Mischbarkeit mit Farbstoffen. Für Außenlacke kommt hinzu die Prüfung auf Wetterfestigkeit, für Fußbodenlacke usw. jene auf Druckfestigkeit (Weißtreten), für Schleiflacke jene auf Schleifbarkeit, für Lokomotiv- und Heizkörperlacke die Hitzeprobe usw., für Überzugslacke jene auf Hochglanz und Streichbarkeit, für Politurlacke auf den Grad der Politurfähigkeit usw.

In Rücksicht auf die Beschlüsse der Tagung vom 2. Sept. 1907 in Hannover und den gegenwärtigen Mangel einwandfreier wissenschaftlicher Methoden zur Qualitätsbestimmung aller Harzbestandteile der gewerblichen Öllacke wurden vor einiger Zeit von Vertretern der Praxis folgende Vorschläge zur praktischen Prüfung dieser Lacke gemacht, von Mitgliedern der Kommission zur Bekämpfung usw. durchberaten und der öffentlichen Diskussion übergeben, die zunächst speziell für Fußbodenlacke ausgearbeitet sind:

A. Allgemeine Regeln.

1. Die Art des Auftragens der Lacke zum Zwecke der Prüfung hat sich nach der praktischen Verwendung derselben zu richten (Auftrag mit Pinsel). Methoden des mechanischen Auftrages sind auszuschließen.

[1]) Unter „Harz“ ist hier nur der nicht saure Anteil des Fichtenkolophons verstanden.

2. Zu vergleichende Lacke können nur auf gleichartigen Oberflächen (Grundierung)[1]) und im Zweifelsfalle nur auf der gleichen Oberfläche desselben Gegenstandes nebeneinander durch gleichzeitig und möglichst gleich starke mit demselben Pinsel hergestellte Aufstriche geprüft werden.
3. Lacke sind hinsichtlich Klebefreiheit und Harttrockenfähigkeit auf Holztafeln wie sub 2 vorgeschrieben und außerdem auf Glasplatten bei Temperaturen nicht unter 12° C und nicht über 20° C zu prüfen. Die Prüfung erfolgt durch Hand. (Lackprüfungsapparate sollen nicht verwendet werden.)

B. Spezielle Prüfungsmethoden für erstklassige Fußbodenlacke.

1. Prüfung der Trockendauer. Auf klebefreien und hartgetrocknetem nicht zu fettem Untergrunde (oder auf reinen Glasscheiben) soll ein im Tageslichte bei mindestens 12° C trocknender Fußbodenlackanstrich nach 6—8 Stunden staubtrocken, nach 10—12 Stunden bei Berührung nicht mehr klebend und in 24—30 Stunden harttrocken sein.
2. Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Abnützung und auf Harttrocknung. Ein auf klebfreiem hartgetrocknetem Untergrunde (oder reinen Glasscheiben) bei mindestens 12° C getrockneter Fußbodenlackanstrich darf sich nach 24 Stunden beim Reiben mit trockenen Fingern nicht abpulvern und muß sich mit Bimstein und Wasser glatt schleifen lassen, ohne aufzuweichen oder auszureißen. (Sonstige Proben auf Harttrocknung siehe Nr. 3 der allgemeinen Regeln.)
3. Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen feuchte Witterung und nasses Aufwaschen. Ein auf klebfreiem und hartgetrocknetem Untergrunde bei mindestens 12° C getrockneter Fußbodenlackanstrich wird nach 2×24 Stunden, teilweise bedeckt mit einem durch reines Wasser naßgehaltenen Tuch (Lappen), innerhalb 18 Stunden allerdings eine ziemliche Veränderung in Glanz, Farbe und Härte gegen den unbedeckten Teil zeigen, soll aber nach dem Abtrocknen der Feuchtigkeit in ca. 6 Stunden den frühen Glanz, Farbe und Härte wieder erreichen.
4. Prüfung auf Verträglichkeit mit Farben. 1 Teil Bleiglättepulver mit 4 Teilen Fußbodenlack, sowie 2 Teile reines Zinkweiß in Pulver und 3 Teile Fußbodenlack, sowie 1 Teil reines Bleiweiß in Pulver und 1 Teil Fußbodenlack müssen sich je zu nicht mattrocknenden Anstrichfarben miteinander verreiben lassen und diese Mischungen sollen bei luftdichtem Verschluß mindestens 2 Monate flüssig bleiben. Tritt trotzdem mit einer anderen Farbe beim Zusatz zu diesem Lack

---

[1]) Die hier anzuwendende magere und auf neuen trockenen fettgrundierten Holztafeln auszuführende Grundierung besteht aus drei Gewichtsteilen Bleiweiß und einem Gewichtsteil einer Mischung aus 2 Teilen Terpentinöl (französ. oder amerik.), 1 Teil Firnis (Leinölfirnis gekocht) und ein Teil Terebine.

Stockigwerden ein, so ist diese Farbe für Öllackanstrich nicht geeignet.

5. Prüfung auf Einschlagen des Glanzes. Der in 24 Stunden bei 12° C getrocknete Anstrich soll neben einen frischen und möglichst gleich stark aufgetragenen Anstrich auf dem gleichen Untergrunde nach 2 Stunden einen möglichst gleich hohen Glanz aufweisen.

Seit einiger Zeit wird neben den der Anwendung und Beanspruchung der Öllacke nachgebildeten und keine Apparatur notwendig machenden Prüfungsmethoden auch die sog. mechanische Lackprüfung angewendet, deren Prinzip auf der Wirkung eines gemessenen Druckes auf die zu prüfende getrocknete Lackschichte beruht. Es gibt zurzeit schon eine Reihe derartiger Lackprüfungsapparate, von Jähns, Laurie, Dr. Clemen, Primavesi usw., bei welchen eine Stahlschneide oder ein Metallstift unter einem bestimmten Druck über die Lackoberfläche geführt oder darauf gedrückt wird. Die Größe des ausgeübten Druckes und die Art des hinterlassenen Eindruckes geben ein Maß für die Güte der Lacke.

28. Kapitel.

Die Methode der Lackiererei.

In der Vorrede zu diesem Buche wurde angedeutet, daß im ausgehenden Mittelalter in der Malerei die Tradition in bezug auf die material-technischen Kenntnisse und Methoden zu versagen begann. Im frühen Mittelalter erlangten die Kunstjünger unter Anleitung einzelner Meister des Faches in jahrelanger mit der Erlernung des Handwerklichen beginnender Lehrzeit eine gründliche Materialkenntnis. In gleicher Weise wurde dieser Lehrgang in den Malergilden des 14. u. 15. Jahrh. durchgeführt, deren scholastische Methode und zunftgemäße Strenge Schüler wie Meister zwang, nach bestimmten technischen Regeln zu arbeiten. In diesen Malergilden wurde also die sowohl für das Handwerk als nicht minder für die hohe Kunst gleich notwendige Materialienkunde als gemeinsame Grundlage für die spätere freie Betätigung gelehrt. Für die Kunst gingen diese früher so sorgsam gehüteten Erfahrungen mit der allmählichen Veränderung der Anschauungen über ihren Wert, die gegen Ende des 16. Jahrh. eintrat, fast völlig verloren. Im verwandten Handwerke haben sie sich zum Teile mit bewunderswerter Treue erhalten.

In allen handwerklichen Betrieben bildete sich allmählich eine auf den natürlichen Eigenschaften des jeweiligen Materiales beruhende Arbeitsmethode (Technik) empirisch heraus, die sich dann naturgemäß forterhielt, da Abänderungen geschäftliche Nachteile bringen würden. Deshalb findet man, daß sich gewisse handwerkliche oder kunstgewerbliche Techniken seit den ältesten Zeiten mit einer bei oberflächlicher Betrachtung unerklärlich scheinenden Treue selbst in den Details unverändert erhalten haben. Es ist also erklärlich, weshalb

das solide Handwerk starkes Interesse hat, einmal erprobte Methoden beizubehalten, und daß man sie dort heute noch fast unverändert vorfindet.

Es kommt hier hauptsächlich das Lackierergewerbe in Betracht, das man als die Fortführung der mittelalterlichen Technik der Ölmalerei nach der handwerklichen Seite hin betrachten kann. Andere künstlerische Maltechniken besitzen entweder kein handwerkliches Analogon, oder es sind dort die Traditionen in bezug auf Materialbehandlung besser erhalten oder fortgebildet, weil, wie z. B. in der Freskomalerei das betr. Material das Abgehen von einer bestimmten auf Erfahrung gegründeten Bearbeitungsart ohne schlimmste Folgen weniger zuließ, als das Ölfarbenmaterial, das zweckwidrige Behandlung immerhin bis zu einem gewissen Grade erträgt.

Tatsächlich ist die Tafelmalerei in Öl heutzutage diejenige Art von Malerei, welche der handwerklichen Grundlage, die sie im Lackierergewerbe findet, am meisten bedarf.

Als Ausgangspunkt für die Methode des Arbeitens in der Lackiererei kann eine Stelle gelten, die sich im 3. Teile des frühmittelalterlichen Werkes von Heraclius: „De coloribus et artibus Romanorum" vorfindet. Sie lautet: Man hüte sich, eine fettere Farbe über eine magere zu legen; denn tut man dies und ist sie außerdem dick aufgetragen, so entstehen beim Austrocknen Runzeln". Und unter besonderen Umständen auch Risse und Sprünge, hätte der alte Autor noch hinzusetzen können.

Bekanntlich sind für Lackiererarbeiten höchste Glätte und Glanz neben größter Haltbarkeit gegenüber den Einflüssen der Atmosphärilien Haupterfordernisse. Es ist also ersichtlich, daß in der Lackiererei u. a. nach jener uralten Regel des Heraclius gearbeitet wird.

Die Ursache der dort erwähnten Runzel- bezw. Sprungbildung ist das Aufsaugen des Bindemittels der Übermalung durch die Untermalung. Hat die obere Farbe schon etwas angezogen, so kann ihre Oberfläche dem Zuge nach unten, welcher Volumenveränderung der oberen Farbe hervorbringt, nicht ungehindert nachgeben; es findet die Saugwirkung an der einen Stelle stärker, an anderer weniger stark statt, d. h. die Oberfläche erhält Runzeln. Es hängt ganz von dem Stadium ab, in dem sich der Trockenprozeß der oberen Schichte gerade befindet, wenn die Saugwirkung beginnt, ob diese Runzeln oder Sprünge erhält und außerdem noch von dem Grade ihrer Elastizität.

Daß man in der Lackiererei den Eintritt derartiger Erscheinungen auf das peinlichste und methodisch zu vermeiden sucht, ist begreiflich.

Es kommen hier hauptsächlich folgende Arbeiten vor:

1. Einfache Holzlackierung (Naturlackierung).
2. Farbige Lackierung auf Holz (Kutschenlackierung).
3. Farbige Metallackierung.

Die diesen drei Arbeiten gemeinsamen ihre Haltbarkeit bedingenden Momente sind folgende:

1. Zweckdienliche Vorbereitung des Untergrundes vor Herstellung der Grundierung.
2. Auftrag mehrerer Grundierungsschichten in dünnen[1]) Lagen.
3. Sorgfältiges Trocknenlassen der einzelnen Schichten vor Auftrag der nächsten.
4. Verwendung nur magerer[1]) Farbe für die einzelnen Schichten mit Ausnahme jener der Grundierung.
5. Herstellung guter Verbindung der einzelnen Schichten miteinander durch Abschleifen der zuletzt aufgetragenen.
6. Vermeidung der Anwendung ungleichartiger in bezug auf die Ausdehnung verschiedenartiger und deshalb sich schlecht miteinander verbindender Bindemittel.

Als Bindemittel kommen in der Lackiererei nur Öllacke, meist Kopal- oder Bernstein- auch Esterlacke und Leinöl in Anwendung.

Als Trockenmittel dient Manganfirnis oder Terebine; als Verdünnungsmittel amerikanisches Terpentinöl. Niemals werden in den einzelnen Schichten ungleichartige Bindemittelmaterialien verwendet.

1. Es wird bei Holzlackierung nur gut abgelagertes und trockenes Holz verwendet, damit das Verwerfen nicht eintritt. Metalle werden sorgfältlg vom Roste befreit. Dann folgt in beiden Fällen das Abreiben mit Sandpapier nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen, um der Grundierung Halt zu geben. Bei Herstellung von Naturlackierung folgt nun das Einlassen des Holzes mit Ölfirnis in so dünner Schichte, daß er aufgesogen wird.

2. Die Grundierung für farbige Lackierung geschieht mit mäßig fetter Bleiweißölfarbe, um das Holz zu nähren. Sie wird in zwei aufeinander senkrechten Strichlagen aufgebracht und muß so hergestellt sein, daß sie nach zwei Tagen matt auftrocknet, also einsaugt. Es ist für die Lackierertechnik geradezu charakteristisch, daß alle vor dem ersten Lackanstrich (Schleiflack) gegebeneu Aufträge so hergestellt werden, daß sie matt auftrocknen, *einschlagen*, d. h. daß der größere Teil des Bindemittels eingesaugt wird. Das Einschlagen wird also hier im Gegensatze zur Kunstmalerei absichtlich hervorgerufen, um die Nachteile der Anwendung zu reichlicher Mengen von Öl, nämlich verlangsamte Trocknung, Runzel- und Sprungbildung zu vermeiden.

3. Ohne vorheriges exaktes Durchtrocknen der letzten Schichte darf keine folgende aufgesetzt werden, da sonst Störungen im Zusammenhange beider auftreten würden, weil das völlige Austrocknen der unteren Schichte durch die obere gehemmt würde. Durch Anwendung magerer Farbe und dünnen Auftrag wird das Austrocknen beschleunigt.

4. Zur Herstellung der hier nötigen mageren Grundierungsfarbe mischt man drei Gewichtsteile Bleiweiß mit einem Gewichtsteil einer Mischung aus zwei Teilen Terpentinöl, einem Teil gekochtem Leinöl-

[1]) Es wird auf die Unterschiede zwischen „magerer" und „dünner" Farbe hingewiesen. Mager ist eine Farbe, wenn sie wenig Ölbindemittel enthält; dünn, wenn sie in dünner Schichte aufgestrichen ist. Letztere kann relativ fett sein. Magere dick gestrichene Farbe springt auf saugendem Grunde am stärksten. Sehr fetter Farbe kann von der Unterlage viel Öl entzogen werden, ehe sie springt.

firnis und einem Teil Terebine (sogen. $^3/_4$ Öl). Die Farbe ist richtig gemischt, wenn sie auf dem Fingernagel in kurzer Zeit matt auftrocknet.

5. Das Abschleifen der Schleifgründe geschieht, sobald sie genügende Härte erreicht haben, d. h. beim Versuche des Schleifens nicht mehr schmieren, was in zwei Tagen stattfindet, mit Stücken von gegossenem Bimsstein und Wasser über Kreuz; das Schleifen der Lackschichten mit Bimssteinpulver, Wasser und Filz.

6. Die Anwendung ungleichartiger Bindemittel in den einzelnen Schichten würde infolge ungleichmäßigen Auftrocknens und der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten derselben zu Riß- und Sprungbildung Anlaß geben.

Die folgende Zusammenstellung der zur Ausführung einer Holzlackierung nötigen Operationen soll zeigen, welche große Mühe und Arbeit man hier zum Zwecke der Erzielung dauerhafter Objekte anwendet.

1. Vorbereitung des Holzes: Abschleifen, Einlassen mit Öl.
2. Grundierung: mit fetter Bleiweißölfarbe hergestellt, mit Leinölfirnis ohne Lackzusatz. 2 Tage trocknen.
3. Schleifgrundierung. Der Schleifgrund besteht aus Grundkreide mit etwas Ocker und Bleiweiß vermischt, angerieben mit $^3/_4$ Öl. Fünfmaliger Anstrich, das erste Mal in Richtung der Faser, dann über Kreuz. 12—14 Stunden trocknen.
4. Schleifgrundschleifen d. h. Abschleifen der Schleifgrundierung mit Bimsstein. Dann 12 Stunden trocknen.
5. Erster Farbenauftrag: 1 Teil Ölfirnis, 1 Teil Terpentinöl gemischt mit 3 Teilen Bleiweiß und Kienruß (mageres Grau). Trocknen und mit Glaspapier abreiben.
6. Spachteln, d. h. Ausfüllen der Löcher und Spalten im Holze, der eingelassenen Nagel- und Schraubenköpfe mit Spachtelkitt.
7. Zweiter Farbenauftrag, ebenfalls mager und matt auftrocknend. Bindemittel: 1 Teil Lack, 1 Teil Terpentin. Nach dem Trocknen mit Roßhaaren abreiben.
8. Erster Lackauftrag. Schleiflack mit etwas Farbe vermischt. 12—15 Stunden trocknen lassen. Dies ist die erste glänzende Schichte.
9. Erstes Lackschleifen mit Bimssteinpulver, Filz und Wasser. Abwaschen mit nassem Rehleder. Nach dem Trocknen erfolgt
10. Das Fassen, d. h. Aufmalen der farbigen Linienverzierungen; dann Lackfassen, d. h. Lackieren der Fassungen.
11. Vorlackieren mit Schleiflack. Nach 12 Stunden folgt
12. Zweites Lackschleifen, wie sub 9 und zuletzt
13. Schlußlackierung.

Zahl und Art der Operationen bei Metallackierung und Nutzholzlackierung sind von den oben genannten wenig verschieden.

Es liegt auf der Hand, daß die Methode der Herstellung von Lackierungen nicht für die Primamalerei in Öl vorbildlich sein soll.

Hier, wo die Studie mit ein und demselben Farbenmateriale in fast schichtenloser Arbeit und in raschem Zuge fertig gemalt wird, treten erfahrungsgemäß viele der beim Vollbilde so verderblichen Erscheinungen nicht auf. Die Ursache hiervon ist der einschichtige Auftrag und das Fehlen verschiedenen Materiales. Hier kann sich der Künstler, vorausgesetzt, daß das Material an sich gut ist, darauf beschränken, von seinen Eigenschaften nur die Verarbeitungs- und Ausdrucksfähigkeit in Anwendung zu bringen und jene, von welchen die Haltbarkeit der Bilder abhängt, mehr oder weniger zu vernachlässigen, also mit den Ölfarben fast wie mit einem Materiale zu arbeiten, das nach der Vollendung des Bildes keine Veränderung mehr durchzumachen hätte.

Anders liegen die Verhältnisse beim Vollbilde, wo ähnlich wie in der Lackiererarbeit von der Grundierung der Leinwand oder des Holzes bis zur Untermalung, Übermalung und endlich dem Schlußfirnis eine fortlaufende Reihe von Schichten aufeinandergesetzt wird, deren einzelne sich fast immer in ihren Gehalten an Bindemittel, oft innerhalb der Bildschichte selbst schon auch in der Art derselben wesentlich voneinander unterscheiden und daher beim Durchtrocknen ganz verschiedene sich gegenseitig störende physikalische Erscheinungen zeigen. Es muß also jeder Unbefangene hier Beziehungen zwischen künstlerischer und Lackiererarbeit erkennen und zu der Anschauung gelangen, daß in der Lackiererei bezüglich der Erhaltung der Objekte rationeller gearbeitet wird als in der Ölmalerei. Es gilt also auch hier der alte Satz des Heraclius; leider ist er in der Kunstmalerei fast völlig vergessen.

Auch in der Ölmalerei ist das Aufsetzen dicker und fetter Farbe auf dünne und magere, daher stark saugende Untermalung verderblich. Auch hier ist die Übereinanderlagerung nur gleichartiger Farbschichten erforderlich, um Störungen im Trockenprozesse zu vermeiden. Auch hier ist es nicht gleichgültig, wie die Grundierungen hergestellt sind bezw. wirken. Genau wie in der Lackiererei gilt hier der Grundsatz: Übereinanderlagerung mäßig dicker nicht zu fetter Farbe auf mäßig einsaugender Grundierung, so daß ein nur leichtes Ansaugen aller Schichten untereinander und durch die Grundierung gewährleistet ist, durch das die Haftfestigkeit aller Schichten untereinander und an der Unterlage verbürgt wird. Auch beim Ölbilde wird, soweit an einzelnen Stellen nicht künstlerische Interessen entgegenstehen, das Antrocknen der letzten Schichte abgewartet werden müssen, ehe man eine neue darüber setzt und endlich wird man diese Vorsicht gerade beim Aufbringen der Schlußfirnisse zu beobachten haben, da andernfalls infolge der verschiedenen Trockenzeiten von Ölfarbe und Essenzlacken, ihrer verschiedenen Elastizität, sowie infolge der Behinderung des Austrocknens der ersteren durch den fast luftdicht abschließenden Firnis das Reißen der Schichten unausbleiblich ist.

Man erkennt also, daß die Methode der Lackiererei unter bestimmten, durch künstlerische Gesichtspunkte gebotenen Einschränkungen bei der Herstellung von Tafelbildern in Ölfarbe nicht nur

gute Dienste leistet, sondern mit aller nötigen Gründlichkeit wieder aufgenommen werden sollte. Wer in ihrer Anwendung in modifizierter Form Fesseln für das freie künstlerische Schaffen erblicken zu müssen glaubt, vergegenwärtige sich, daß jene moderne Verwendung der Ölfarbe, bei der sie ohne jede Rücksicht auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie ein Material benutzt wird, das keine Eigenbewegung besitzt, notwendig zum frühen Verfall der Bilder führen muß. Der moderne Ölmaler hat daher zwischen der Art der Verarbeitung, die ihm die chemischen und physikalischen Eigenschaften seines Materiales aufzwingen und jener, die ihm das künstlerische Fühlen und Wollen eingeben, ein Kompromiß zu schließen. Die Grundlage zu seinem Zustandekommen bildet die Aneignung von hinreichenden Kenntnissen speziell über die unabänderlichen physikalischen Eigenschaften der einwandfreien Bindemittelmaterialien der Ölmalerei. (Vergl. auch 30. Kapitel Ölharzfarben, Einschlagen der Ölfarben, 31. Kap. Gemäldefirnisse, 32. Kap. Malgründe und Grundierungen, 33. Kap. Sprung- und Rißbildung bei Ölgemälden.) Bei solcher Arbeitsweise wird der Künstler, der sein Material kennen zu lernen sucht, nicht, wie es bisher vielfach geschah, die Zeit mit dem Ausprobieren alter Rezepte verlieren, sondern, wie Ostwald treffend bemerkt, diejenigen Stoffe zusammenstellen, von deren guter Wirkung man gemäß der Kenntnis ihrer Zusammensetzung und den daraus folgenden Eigenschaften überzeugt sein kann.

Kapitel 29.

Die Ölmalerei und die Ölfarben.

Über den Ursprung der Ölmalerei.

Die Frage nach dem Alter der Ölmalerei war schon vor Lessing Gegenstand der Forschung und geht bis in das 16. Jahrh. zurück. Die neuerdings von einigen Seiten geäußerte Meinung, die Ölmalerei sei eine antike Erfindung (Gerh. Cremer) dürfte unzutreffend sein, da die alten Völker des Orients, sowie die Griechen und Römer an fetten Pflanzenölen fast ausschließlich das nicht trocknende Olivenöl kannten und es nicht erwiesen ist, daß das im Mittelalter allerdings bekannte und trocknende Walnußöl zu anderen als medizinischen Zwecken oder etwa als Vergolder-Mordant verwendet wurde. Die Ölmalerei ist wahrscheinlich eine Erfindung der Länder der gemäßigten Zone, wo, wie in Deutschland, Holland, England, Frankreich usw. der Flachs- oder Leinbau seit den ältesten Zeiten vorkommt und daher zuerst die trocknende Wirkung des Leinöles bemerkt und auch benutzt worden sein wird, da es sich bei dem vorwiegend feuchten Klima dieser Länder um die Beschaffung eines möglichst wetterbeständigen Farbenbindemittels handelte. Tatsächlich tritt die Ölfarbe dort zuerst in der Anstreicherei, Schild- und Bannermalerei auf.

Lessing zeigte bekanntlich in seinem „Traktate von dem Alter der Ölmalerei“ aus dem Jahre 1774, daß die Mitteilung des italienischen

Architekten, Malers und Kunstschriftsteller Vasari in seinen Lebensbeschreibungen italienischer Maler usw. vom Jahre 1550, wonach die Gebrüder van Eyck aus Masseyck in Holland die Erfinder der Ölmalerei seien, unzutreffend ist. Lessing wies aus der Wolfenbüttler Handschrift des frühmittelalterlichen Kunstschriftstellers Theophillus Presbyter (wahrscheinlich der Mönch Tutilo von St. Gallen vom 9. Jahrh.), betitelt: „Diversarum artium Schedula" nach, daß das Malen mit Ölfarben schon im 9. Jahrh. bekannt war. Aus dieser und anderen Quellen geht auch hervor, daß die Ölfarben, wie schon erwähnt, zuerst fast ausschließlich zum einfärbigen Anstrich auf Holz oder Stein im Freien, dann zur Bemalung der Schilde und Banner verwendet wurden, da die Farben dieser Gegenstände dem Regen standhalten mußten; später für sonstige dekorative Malerei und sehr frühe auch schon für die künstlerische neben der Eitempera- und Leinmalerei verwendet wurde. Es wird bei Theophillus die Anwendung von Ölfarben zum Malen von Figuren, Gewändern, Tieren, Vögeln, Laub usw. erwähnt, ein Beweis, daß zwischen dem 9. und 11. Jahrh. die Malerei in Öl zumindest mit der heutigen Dekorationsmalerei auf gleicher künstlerischer Stufe stand. Der frühe Gebrauch von Ölfarben und Firnissen geht u. a. auch aus dem III. Buche des Heraclius: „De coloribus et artibus Romanorum", das 1781 zuerst von Raspe herausgegeben wurde, der „Mappae clavicula", wie auch aus dem „Luccamanuskripte" des 9. Jahrh. hervor. Von späteren Quellen über die Anwendung von Ölfarben vor den van Eyck sind zu nennen die Abhandlung des Peter de St. Audemar: „De coloribus faciendis" vom 13. Jahrh., worin erwähnt wird, daß man damals auf Holz mit Ölfarben malte. Beweise für die frühzeitige Anwendung der Ölfarbe in der Tafelmalerei finden sich im folgenden: Lorenzo Ghiberti berichtet von Giotto, daß dieser im J. 1325 gelegentlich in Öl malte. Dominici erwähnt in seiner Abhandlung: „Vite dei pittori napolitani", daß die italienischen Meister des 14. Jahrh. wiederholt in Öl malten. So daß Simone im J. 1325 eine Madonna in Öl ausführte, und Celano berichtet, daß Col 'Antonio del Fiore in Neapel im J. 1436 zuerst in Öl malte. Nach Malvasia malte Lippo Dalmasio in Bologna lange vor 1400 in Öl. Nach Lessing ist eines der älteren Bologneser Ölgemälde von 1376 datiert. Endlich berichtet Cennino in seinem „Trattato della pittura" vom J. 1437, daß das Malen in Öl auf der Mauer und auf Tafeln bei den Deutschen vielfach in Gebrauch sei. In Frankreich und besonders in England ist die Ölmalerei künstlerischen Stiles ebenso wie in Deutschland durch Dokumente im 14. Jahrh. als weit verbreitet nachgewiesen. (Eastlake, Dalbon.) Die frühzeitige Anwendung dieser Art von Malerei auf Mauern ist durch die dortigen klimatischen Verhältnisse bedingt, die dem Bestande von Fresken oder Kaseinmalereien ungünstig waren.

Die Erfindung der van Eyck vom J. 1410 kann demnach nur in einer Verbesserung der früheren Methode der Ölmalerei bestanden haben. (Näheres hierüber unter: van Eycktechnik im 30. Kap.)

Was die Stellung betrifft, welche die Ölmalerei unter den übrigen

künstlerischen Malweisen einnimmt, so darf behauptet werden, daß ihr in der Tafelmalerei in bezug auf Ausdrucksfähigkeit des Materiales der höchste Rang gebührt. Sie allein gestattet die volle Ausnutzung der optischen Eigenschaften der verschiedenen Farbstoffe als Deck- und Lasurfarben, da hier die Bindemittel einen größeren optischen Effekt auf die Pigmente ausüben, als in irgend einer anderen Malart. Daneben sind die durch die Natur der Bindemittel gebotenen Vorteile der Unveränderlichkeit der Tonwerte der Farben beim Auftrocknen, des weitgehenden Schutzes der Farbstoffe durch das Bindemittel, dann der Möglichkeit des beliebigen Übermalens, sowie des Malens naß in naß in anderen Maltechniken nicht zu erreichen. Jeder gänzliche Verzicht auf einen dieser Vorteile, wie z. B. auf die Wirkung der Lasuren, der in neueren Techniken der Ölmalerei zutage tritt, bedeutet in dieser Malweise einen Rückschritt.

Die Frage der Haltbarkeit der Ölbilder könnte bei Anwendung einwandfreier Materialien unter der Voraussetzung einer die natürlichen Eigenschaften der Bindemittel genügend berücksichtigenden Technik der Herstellung und bei richtiger Behandlung der fertigen Bilder schon als gelöst betrachtet werden. Es steht zu hoffen, daß es unserer Zeit gelingen werde, sie ebenso gut zu lösen, wie es im Mittelalter der Fall war.

1. Fabrikation der Tubenölfarben.

Die allgemeinen Anforderungen, welche an moderne Künstlerfarben zu stellen sind, liegen auf zwei getrennten Gebieten, deren gleichartige Berücksichtigung dem Fabrikanten nicht immer leicht wird. Das erste betrifft die technische Reinheit der zur Verwendung kommenden Farbstoffe und Bindemittel, sowie die Rücksichten auf Haltbarkeit der fertigen Farben. Das zweite umfaßt die zur Erzielung der höchsten Malfähigkeit notwendigen Maßnahmen bei ihrer Herstellung. Bei dieser Sachlage müßte der moderne Künstlerfarbenfabrikant nicht nur gelernter Chemiker und Ingenieur, sondern auch Künstler in einer Person sein, um allen Anforderungen entsprechende Farben herzustellen. Da zumeist nur die ersten beiden Forderungen erfüllbar sind, so hat sich der Künstlerfarbenfabrikant in enger Fühlung mit den ausübenden Künstlern zu halten. Dank dem Wirken der deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren und andrerseits der Erkenntnis der Notwendigkeit der Aneignung von Kenntnissen über die chemische und physikalische Beschaffenheit der Malmaterialien seitens der Künstlerschaft fehlt es zurzeit keineswegs an Künstlern, die imstande sind, diese Verbindung mit der Fabrikation zu einer sehr nutzbringenden zu gestalten, so daß der heutige Künstlerfarbenfabrikant der hier nötigen Anregung nicht entbehrt. In der Tat befindet sich die moderne Fabrikation von Künstlerfarben in erfreulichem Aufschwunge und es muß betont werden, daß die deutsche Produktion seit geraumer Zeit mit bestem Erfolge bestrebt ist, in bezug auf die Qualität der Fabrikate nach wissenschaftlichen, technischen und künstlerischen Gesichtspunkten das Ausland zu über-

bieten. Es ist sonach im allgemeinen bei richtiger Abwägung der auf beiden Seiten zu stellenden Anforderungen in Deutschland die Fabrikation zweckdienlicher Künstlerfarben gewährleistet.

Im speziellen möchte ich hier auf prinzipielle Unterschiede zwischen Künstleraquarell- und -Ölfarben hinweisen. Während bei der Fabrikation der ersteren sowohl in Rücksicht auf die Art der Farbstoffe, wie auf die Qualität und Menge der Bindemittel den Anforderungen an Malfähigkeit der Farben und besonders an die relative Haltbarkeit der Bilder weitgehend entsprochen werden kann, liegen die Verhältnisse bei den Ölfarben wesentlich komplizierter.

Die natürliche Beschaffenheit und nicht minder die Menge der hier zur Verwendung kommenden Bindemittel bedingen es, daß bei den Ölfarben zurzeit weder die Frage der Erzielung größtmöglicher Haltbarkeit auf Dauer, noch jene der größten Mal- und Ausdrucksfähigkeit als völlig gelöst betrachtet werden kann. Die Ölfarbe stellt ein Material dar, das wegen der besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften seiner Bindemittel an die Fabrikation und an die Materialkenntnis, sowie an das technische Können des ausübenden Künstlers weit größere Anforderungen stellt als etwa die Aquarellfarbe.

Daher hat gerade die Fabrikation von Künstlerölfarben im Laufe der Zeit wesentliche Änderungen erfahren und bildet ein auch heute noch nicht völlig gelöstes technisches Problem. So erklärt sich die in jüngster Zeit so häufige Erscheinung neuer Künstlerölfarben.

Es ist bekannt, daß dem Künstler dasjenige Farbenmaterial als das geschätzteste gilt, das zunächst bezüglich der Ausdrucksfähigkeit den Anforderungen voll entspricht, möglichste Freiheit der Technik gestattet und nicht zuletzt dem Künstler besondere technische Maßnahmen in Rücksicht auf die Erzielung der Haltbarkeit der Kunstwerke erspart. Ein derartiges Material ist die moderne Ölfarbe noch nicht und wird es auch besonders nach letzterer Richtung hin kaum werden. Die durch den natürlichen Trockenprozeß der fetten Öle, die Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten derselben von jenem der Harze usw. gebotenen Rücksichten werden hier stets bestimmend auf die Art der Behandlung der Ölfarbe durch den Künstler wirken. Es besteht zurzeit kaum Aussicht auf die Auffindung eines gleiche Ausdrucksfähigkeit und Wirkung besitzenden Materiales, das jene Rücksichten ganz außer acht zu lassen erlauben würde.

Wenn trotzdem die Ölfarbe das meistverwendete Ausdrucksmittel der künstlerischen Tafelmalerei ist, so geschieht dies u. a. vielleicht in erster Linie, weil hier die Tonwerte beim Auftrocknen sich nicht wesentlich verändern, hauptsächlich aber, weil die Ölfarbe von allen Malmaterialien der mannigfaltigsten Ausdrucksweise fähig ist.

Die Fabrikation der Tubenölfarben für Künstler gehört der neueren Zeit an und begann, als die Malerateliers aufhörten, Werkstätten zur Herstellung der Ölfarben und sonstigen Malmaterialien unter der Kontrolle des Meisters zu sein. In den mittelalterlichen Werkstätten rieb man die für den Tagesverbrauch benötigten Farben fast ausschließlich *nur mit reinen Ölen* bezw. mit Gemischen dieser mit Öllacken ohne

sonstige Zusätze wie Wachs usw. an, da diese Farben nicht, oder nur in seltenen Fällen lagern mußten. Bei der heutigen fabrikatorischen Herstellung der Ölfarben ist Lagerfähigkeit eine der zu stellenden Hauptanforderungen. Diese sollen etwa folgenden allgemeinen Ansprüchen genügen:

a) Bezüglich der Farbstoffe: 1. Der Echtheit und weitgehenden technischen Reinheit. Mit unhaltbaren Farbstoffen geschönte, ungenügend lichtechte, in Mischung unverträgliche, oder noch nicht genügend erprobte Farbstoffe sind auszuschließen. (Vergl. den Antrag des Akademieprofessors C. Marr S. 221.) 2. Es ist eine ausreichende und nicht zu reichliche Farbenskala zu verwenden. 3. Von den einzelnen Farbstoffen sollen darin die schönsten Nuancen vertreten sein.

b) Bezüglich der Bindemittel: Es ist die Anwendung nur echter und reiner, mit besonderer Sorgfalt präparierter Bindemittel geboten. Nicht genügend erprobte Surrogate sind auszuschließen.

c) Bezüglich der Malfähigkeit der Farben: 1. Von der modernen Künstlerölfarbe wird eine bestimmte butterartige Konsistenz verlangt, da die heutige Technik sich von der mittelalterlichen, dünne Farbe in dünnem Auftrage verwendenden Arbeitsweise stark entfernt hat. 2. Ist möglichste Beschränkung des Einschlagens der Farbe beim Auftrocknen, 3. weitgehende Abgleichung der ungleichen Trockenzeiten der einzelnen Farben und 4. die Vermeidung des Hartwerdens der Ölfarben in den Tuben erwünscht bezw. geboten.

Zur Erfüllung dieser rein maltechnischen Anforderungen kommt

d) die Rücksicht auf weitgehende Haltbarkeit der Farben durch zweckentsprechende Wahl und Zusammenstellung der Bindemittel nach wissenschaftlich und technisch richtigen Prinzipien.

Die Rücksichten auf Konsistenz und Lagerfähigkeit der Tubenölfarben nötigten frühzeitig dazu, sie in anderer Weise zu fabrizieren als die gewerblichen Anstrichfarben, die zumeist streichfertig, also mit relativ dünnem Bindemittel angerieben geliefert werden müssen. Die großen Unterschiede in den spezifischen Gewichten einzelner Pigmente gegenüber jenen des Öles verursachen bei längerem Lagern von Ölfarben die Trennung von Farbstoff und Öl nach dem spez. Gewichte derart, daß ersterer zu Boden sinkt und das Öl nach oben tritt. Man nennt diese Erscheinung das „Ölen“ der Tubenölfarben. Der Gebrauch derartiger Tubenfarben ist unangenehm. Im Sommer laufen sie auf der Palette auseinander. Es kam daher im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts hauptsächlich unter dem Einflusse der Ideen Fernbachs über das Wachs als Farbenbindemittel der Gebrauch auf, dem Öle Zusätze von Wachs oder auch Stearin, Paraffin oder Zeresin zu geben, um so ein steiferes Medium zu schaffen, in dem das Absetzen der Pigmente möglichst verhindert war. Gleichzeitig wurde hierdurch die heute verlangte butterartige Konsistenz der Farbe erzielt. (Vgl. in diesem Kapitel, Ziff. 6, Wachszusatz bei Ölfarben.)

Weitere allgemeine Erfordernisse bei der Herstellung von feinen Künstlerölfarben sind ferner, daß die Pigmente sehr fein gerieben

sind, damit die Farbe den Höhepunkt des Tones und der Brillanz erreicht, die Streichfähigkeit entsprechend ist und das Absetzen in den Tuben möglichst verhindert wird. Die im Handel befindlichen Farbstoffe sind in den seltensten Fällen für die Verarbeitung auf Künstlerölfarben fein genug gerieben. Nach dem Mengen der Pigmente mit dem Bindemittel folgt daher ein nochmaliges Reiben, das früher im Kleinen auf der Reibplatte mit dem Läufer von Hand ausgeführt wurde, jetzt mittels Walzmaschinen geschieht, deren zwei oder drei Walzen zumeist aus Granit oder Syenit bestehen, um die gegen Metalle empfindlichen hellen Pigmente wie Bleiweiß, Neapelgelb usw. nicht zu verändern. Diese Walzen führen neben der drehenden auch eine schiebende Bewegung parallel der Achse aus. Die Abstreifmesser sind meist aus hartem Holze gefertigt, ebenfalls um einer Veränderung der Farbtöne vorzubeugen. Das Mahlen der angeriebenen Farben hat nicht nur den Zweck, die Pigmente feinkörniger zu machen, sondern auch den, eine innige Mischung zwischen diesen und dem Bindemittel zu bewerkstelligen, so daß in der Farbe weder unbenetzter Farbstoff noch Lufteinschlüsse vorhanden sind. Letztere können zu nachteiligen Oxydationserscheinungen und Aufblähen in den Tuben Anlaß geben. Es sollen nur lange abgelagerte, entschleimte und von Säuren möglichst befreite Öle verwendet werden. Die Anwendung chemisch gereinigter Öle ist wegen der Gefahr der Abspaltung von Säuren aus denselben zu vermeiden. Endlich ist die Art der Mischung von Farbstoff und Öl miteinander sehr beachtenswert, da hiervon u. a. der Ölverbrauch abhängig ist.

2. Ölverbrauch.

Pettenkofer[1]) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die einzelnen Pigmente bei der fabrikatorischen Verarbeitung auf Tubenölfarben sehr verschiedene Mengen Öl brauchen, um daraus gebrauchsfähige Farben herzustellen und erhielt von dem Münchener Farbenfabrikanten Wurm folgende Angaben hierüber:

100	Teile	Bleiweiß	erfordern	10	Teile	Öl
„	„	Zinkweiß	„	14	„	„
„	„	Chromoxydgrün	„	15	„	„
„	„	Zinnober	„	25	„	„
„	„	Eisenoxyd	„	30	„	„
„	„	Goldocker	„	66	„	„
„	„	Lichtocker	„	75	„	„
„	„	Grünerde	„	100	„	„
„	„	Pariser Blau	„	106	„	„
„	„	Beinschwarz	„	112	„	„
„	„	Kobaltblau	„	125	„	„
„	„	Terra di Siena	„	241	„	„

Zur Beurteilung des Wertes dieser Verhältniszahlen ist auf folgendes hinzuweisen: 1. Die einzelnen Farbstoffe verlangen tat-

[1]) Pettenkofer, Über Ölfarbe, 2. Aufl. Braunschweig 1902.

sächlich verschiedene Mengen Öl, um gleich konsistente und gleich malfähige Farben zu geben. 2. Die Angaben der Tabelle beziehen sich nur auf Künstlerölfarben mit den früher stets üblichen Zusätzen an Wachs. 3. Sie sind zu einer Zeit gemacht, wo man diese Zahlen für unabänderlich hielt; tatsächlich sind sie längst veraltert, da man heutzutage mit viel weniger Öl auskommt und sogar gebrauchsfähige Künstlerölfarben ohne Wachszusatz zu machen versteht. 4. Ist die Menge des nötigen Öles innerhalb der durch das verschiedene Verhalten der Pigmente zu diesem gebotenen Grenzen von der gewünschten Konsistenz der Ölfarben abhängig und 5. wie später näher ausgeführt werden wird, von der Menge des zugesetzten Wachses. Es kommt daher den obigen Zahlen die Bedeutung absoluter Verhältniszahlen durchaus nicht zu.

Die Hauptursache der Erscheinung des verschiedenen Ölverbrauches der einzelnen Pigmente liegt in der Verschiedenheit ihrer spezifischen Gewichte und der hieraus folgenden Verschiedenheit der Volumina gleicher Gewichtsmengen der verschiedenen Pigmentpulver (Pettenkofer). In der Farbenfabrikation werden die Rohmaterialien nach dem Gewichte gekauft und verarbeitet. Die Volumina zweier verschieden schwerer Farbstoffe im Pulver verhalten sich ungefähr umgekehrt wie ihre spezifischen Gewichte. Daher sind z. B. die Volumina gleicher Gewichtsmengen von Bleiweiß und Lampenruß so sehr verschieden groß. Es braucht daher letzteres viel mehr Öl als ersteres, um gleichdicke Farbe zu liefern wie dieses. Hierauf wurde schon von Pettenkofer hingewiesen. Später betonte Livache, was dasselbe sagt, daß ein Pigment um so weniger Öl erfordert, je schwerer es ist. Durch weitere Versuche von Livache und Potain wurde denn auch festgestellt, daß der Ölverbrauch im allgemeinen, wenn auch nicht ausnahmslos im umgekehrten Verhältnisse zu den spezifischen Gewichten der einzelnen Pigmente steht. Pettenkofer erwähnte indes schon, daß bei der Frage des Ölverbrauches der Farbstoffe noch andere Verhältnisse in Frage kommen müssen. So braucht Zinnober, obwohl er schwerer ist als Bleiweiß, mehr als die doppelte Menge Öl als dieses, um gleich streichbare Farbe zu geben. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Sorten Zinnober je nach ihrer Feinheit verschiedene Mengen Öl verbrauchen. Es spielt also auch bei ein und demselben Farbstoff das spezifische Gewicht der einzelnen Marken eine Rolle, was Pettenkofer hier übersah.

Neuere Untersuchungen von A. W. Keim ergaben, daß neben der genannten Hauptursache des verschiedenen Ölverbrauches die beobachteten Ausnahmen teils durch die verschiedene Beschaffenheit der Farbstoffpulver, teils durch die Art ihrer Verarbeitung auf Ölfarbe bedingt sind. So kommen in Betracht:

1. Die Form des Kornes, 2. die Benetzbarkeit des Farbpulvers (Adhäsionserscheinungen), 3. die Porosität des Farbstoffes, 4. die Art der Mischung von Öl und Farbstoff, 5. die Viskosität des Öles, 6. die Frage, ob die betr. Farbe als Deck- oder Lasurfarbe angerieben wird, ob sie „kurz“ oder dünn ist, 7. wieviel Terpentinöl beigegeben wird, 8. ob sie mit oder ohne Wachs angerieben wird,

9. die Temperatur und der Druck, bei welchen die Mischung stattfindet, 10. ob die Farbe als reine Öl- oder als Ölharzfarbe hergestellt ist.

Es ist daher ersichtlich, daß die Angaben obiger Tabelle keineswegs grundlegend für künftige Forschungen auf diesem Gebiete sein können und daß exakte Versuche mit Ausschluß jener Zufallsfaktoren auszuführen sind. Man wird also die Frage zunächst so zu stellen haben: Welche Mengen ein und desselben fetten trocknenden Öles ohne alle sonstigen Zusätze erfordern gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen gleich fein geriebenen, technisch reinen Pigmentpulver. Die Firma Schmincke & Co., Künstlerfarbenfabrik in Düsseldorf, hatte die Güte, diese Frage unter Anwendung von Leinöl praktisch zu lösen und übermittelte mir folgende Tabelle:

100 Gewichtsteile Farbpulver brauchen an reinem Öl (Leinöl oder Mohnöl

bei	Zinnober	7	Gewichtsteile
„	Kadmium dunkel	17	„
„	Caput mort. hell	18,3	„
„	Chromgelb hell	20	„
„	Kremserweiß	25	„
„	Zinkweiß	26	„
„	Licht-Ocker	33,3	„
„	Ultramarin	35	„
„	Kasseler Braun	70	„
„	Elfenbeinschwarz	86	„
„	Pariserblau	100	„
„	Kobaltblau	110	„
„	Alizarinkrapplack	155	„
„	Gebr. Siena	167	„

Es ist also ersichtlich, daß die Wurmsche Tabelle durchaus keine absoluten Verhältniszahlen gibt. Erwägt man, daß bei der heutigen Fabrikation der Künstlerölfarben, sowohl dickere als dünnere Farbe hergestellt wird, daß nicht ein einzelnes trocknendes Öl, sondern meist Gemische von vorwiegend Mohn- und weniger Leinöl, außerdem Öllacke, Balsame und ätherische Öle, sowie Wachs verwendet werden, so richtet sich die Frage nach dem Ölverbrauche der einzelnen Pigmente auch nach der Menge jener Zusätze und man hat richtiger von der Menge an Bindemittelgemisch zu sprechen, die sie brauchen. Grundlegend ist hier die alte Regel, so wenig als möglich fettes Öl zu verwenden. Nach diesem Prinzipe wird heutzutage fast allgemein in der Fabrikation der Tubenölfarben gearbeitet. Die Unterschiede im Verbrauche an Bindemittel bei einzelnen Fabrikaten gibt nachfolgende Tabelle von Horadam[1]):

[1]) Church weist in seinem Buche über Farben und Malerei ebenfalls auf diese Unterschiede im Bindemittelgehalte einzelner besonders englischer Ölfarben hin.

Es erfordert

	als gewöhnl. Ölfarbe angerieb.	als Mussinifarbe
Kremserweiß	12% Öl	8%
Chromgelb	19 „	10 „
Licht-Ocker	75 „	33 „
Koboltblau	125 „	60 „
Terra di Siena	131 „	80 „

Nach Church können die Mengen Öl etwas verringert werden, wenn man die Farben unter Druck anreibt.

Es ist hier darauf zu verweisen, daß die Frage des Ölverbrauches bei der Fabrikation von Tubenölfarben usw. eine rein physikalische ist, wie denn überhaupt hier physikalische Erscheinungen die Hauptrolle spielen. So z. B. die Änderungen in der Konsistenz der Farben in einzelnen Stadien der Herstellung, die von dem Vorhandensein oder der Abwesenheit der durch die Farbpulver eingeschlossenen Luft herrühren.

Das Leinöl wird wegen der schon erwähnten Eigenschaften im Dunkeln zu gilben und auch im Lichte sich rascher zu färben als einige andere fetten Öle in der Fabrikation heller Tubenfarben vielfach durch Mohnöl ersetzt[1]) und als naturgebleichtes entsäuertes Öl oder Manganfirnis (Manganöl) nur zum möglichsten Ausgleich der ungleichen Trockenzeiten der einzelnen Farben neben Öllacken verwendet. Nur die schlechtesten Trockner, wie die schwarzen Farben, Asphalt usw. werden ausschließlich mit Leinölfirnis abgerieben.

3. Einfluß des Mengenverhältnisses von Öl und Farbstoff auf die Haltbarkeit der Ölfarben.

Es ist hier der Platz, obige allgemeine Frage, welche hauptsächlich die Ölfarben in gewerblicher Verwendung betrifft, kurz zu behandeln. Für die künstlerische Anwendung der Ölfarben wird bekanntlich ein Überschuß von Öl wegen der nötigen Kürze der Farben und außerdem u. a. deshalb vermieden, weil dadurch das Vergilben der Bilder beschleunigt wird. Die Frage, inwieweit andererseits magere Farbe an Haltbarkeit verliert, wird in der Kunstmalerei leider weit weniger behandelt, als beim gewerblichen Anstrich. Es ist ersichtlich, daß die bei diesem obwaltenden forcierten atmosphärischen Einflüsse maßgebend für eine allgemeine und für beide Fälle gültige Betrachtung dieser Frage sein müssen. Das Verhältnis zwischen Farbstoff- und Bindemittel in bezug auf die Frage der Haltbarkeit der Ölfarbe im Freien ist das des gegenseitigen Schutzes. Im allgemeinen erleiden sowohl die Farbstoffe als das Ölbindemittel Veränderungen durch die Atmosphärilien, die abgesehen von etwa vorhandenen zersetzlichen Metallseifen zum Zerfall der Farbe führen können. Daß das Öl die im Lichte usw. veränderlichen Farbstoffe schützt, wurde schon erwähnt. Daß umgekehrt der natür-

[1]) Über die Nachteile der Anwendung von Mohnöl bei Tubenfarben siehe 33. Kap.: Sprünge bei Ölbildern.

liche Verwitterungsprozeß der getrockneten Öle durch Farbstoffe weitgehend aufgehalten werden kann, ist vielleicht weniger bekannt, aber unbestritten. Mit einer im Freien haltbaren Farbe angeriebenes Öl stellt einen physikalisch und wahrscheinlich auch chemisch widerstandsfähigeren Stoff dar als Öl allein, da hier die schädlichen Einflüsse nicht auf dieses allein treffen. Man kann in einer solchen Ölfarbe einen der Zementation vielleicht ähnlichen Vorgang annehmen, ohne sein Vorhandensein beweisen zu können. Dies gilt jedoch nur für jene Ölfarben, bei welchen der Farbstoff mit dem Ölbindemittel nicht eine seifen- oder pflasterartige chemische Verbindung in stärkerem Grade eingeht wie bei Zinkweiß, Mennige usw., welche zwar gasdichter ist als das physikalische Gemenge indifferenter Farbstoffe mit dem Öle, aber den chemischen Einflüssen der Feuchtigkeit weniger widersteht als ersteres. Ölfarben, in welchen der gegen Atmosphärilien und das Öl indifferente Farbstoff in einem derartigen Verhältnis zu diesem steht, daß es möglichst wenig im Überschusse ist, werden also wetterfester sein als sehr fette Ölfarben. Es ist begreiflich, daß andererseits eine Ölfarbe, um im Wetter haltbar zu sein, nicht so wenig Öl enthalten darf, daß die Atmosphärilien an dem im Überschusse vorhandenen Pigmente Anhaltspunkte für verstärkte Einwirkung auf dieses und das Bindemittel finden können. Daher wird zu magere Ölfarbe im Freien rascher mürbe werden als die mit der eben nötigen Menge Öl versetzte.

Hieraus erhellt die praktische Wichtigkeit der Lösung der Frage des Ölverbrauches der einzelnen Pigmente mit voller Deutlichkeit und es ist hieraus auch ersichtlich, daß in der Ölmalerei zu fette Farbe zu vermeiden ist, aber auch die heutzutage von den Neoimpressionisten vielfach verwendete viel zu magere matte Ölfarbe den Ansprüchen an Haltbarkeit nicht genügen kann.

4. Gut- und schlechttrocknende Ölfarben.

Die Ursachen der so außerordentlichen Verschiedenheiten in den Trockenzeiten der heutigen einzelnen Künstlerölfarben können in äußere und innere eingeteilt werden. Zu den ersteren gehören: Die Art und Menge des verwendeten trocknenden Öles, die Dicke des Auftrages der Farbschicht, die Beschaffenheit der Unterlage, die Temperatur und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Zu den letzteren sind zu rechnen die unabänderlichen Beziehungen, welche zwischen den Ölen und den Pigmenten bestehen. Diese sind 1. die relativ verschiedenen Mengen von Öl, welche die einzelnen Pigmente benötigen, um streichfertige Farben zu bilden und 2. der Einfluß, den ein Pigment auf die Beschleunigung oder Verzögerung des Trockenprozesses ausübt. Es sollen hier nur die inneren Ursachen näher besprochen werden. So ist zunächst begreiflich, daß ein Farbstoff, wie Siena, die bei der Herstellung als reine Ölfarbe ca. 121% Öl verbraucht, nicht so rasch trocknen kann, wie Bleiweiß, das nur ca. 12% Öl nötig hat. Da aber andererseits das Zinkweiß, das als Tubenölfarbe nur wenig mehr Öl erfordert als ersteres bei Anwendung

ein und desselben Öles (nicht Firnisses) sehr viel langsamer trocknet als Bleiweiß, so muß eine weitere Ursache der so verschiedenen Trockenzeiten der Ölfarben tatsächlich in einem Einflusse der Farbstoffe auf den Trockenprozeß der Öle liegen. Es können hier physikalische und chemische Vorgänge in Betracht kommen. Da das Trocknen der Öle durch Belichtung beschleunigt wird, so ist erklärlich, daß helle Farben das Trocknen mehr begünstigen als dunkle oder gar schwarze. Daß jedoch diese Tatsache nicht ausreicht, um alle hier vorkommenden Fälle zu erklären, beweisen gerade die so verschiedenen Trockenzeiten von Bleiweiß und Zinkweiß [1]). Daher wird man hier den chemischen Einflüssen noch mehr Rechnung zu tragen haben als den physikalischen. Zur Erklärung derselben kann folgende Betrachtung der hier möglichen extremen Fälle dienen.

Die anorganischen Trockenmittel (Siccative) wie Bleiglätte, Mennige, Braunstein sind bekanntlich Stoffe, welche zur Herstellung von Firnissen dienen, d. h. die trocknenden fetten Öle rasch trocknend machen. Diese Verbindungen müssen daher auch als Pigmente das Öl rascher zum Trocknen bringen als andere, d. h. sie müssen die besten Trockner sein. Das Bleiweiß wurde schon im 11. Jahrh. (Heraclius: De oleo quomodo aptatur ad distemperandum colores [2]) den Ölen zugesetzt, um das Trocknen zu beschleunigen. Dieselbe Eigenschaft kommt fast allen Blei- und Manganfarben (Umbra) in größerem oder geringerem Maße zu. Solche Farbstoffe, welche keines dieser Metalle als Basis enthalten, allgemein ausgedrückt kein Metall, dessen Linoleat in der angeriebenen Farbe sich leicht bilden und so als Sauerstoffüberträger wirken könnte, können den Trockenprozeß nicht beschleunigen bezw. müssen schlechte Trockner sein wie z. B. Zinkweiß, Ultramarin, Zinnober, Siena, Krapplack, alle organischen natürlichen und künstlichen Farblacke (Teerfarblacke), Kasseler Braun, Asphalt usw. Pigmente letzterer Art, die sich im fettem Öle ganz oder teilweise lösen, verhindern den Trockenprozeß auch deshalb, weil sich Lösungen fester Stoffe immer anders verhalten, als ihre Lösungsmittel. Es sind dann die kleinsten Teile des Öles durchdrungen von einer fremden Substanz, die selbst keine Trockenfähigkeit besitzt und seinen Oxydationsprozeß verzögert, oder hindert. Solche Pigmente müssen natürlich die schlechtesten Trockner sein. Es ist also ersichtlich, daß der Asphalt hierzu gehört. Er wird daher nur mit Leinölfirnis abgerieben.

Zwischen diesen angeführten extremen Fällen liegen alle übrigen, deren Erklärung nicht sofort zu finden ist. So sind Chromoxydgrün und Pariserblau sehr gute Trockner. Ersteres kann nicht durch Linoleatbildung und Sauerstoffübertragung trocknend wirken, da es selbst von starken Mineralsäuren kaum angegriffen wird und Sauerstoff nicht abgibt. Das sich den Lackfarben sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch im physikalischen Verhalten

---

[1]) Mit dem Versuche, die verschiedenen Trockenzeiten ausschließlich auf optischem Wege zu erklären, gelangt man zu dem falschen Schlusse, daß Zinkweiß und die Lasurfarben am raschesten trocknen müßten.

[2]) „Wie man das Öl zum Mischen mit den Farben vorbereitet“.

(Lasurfarbe) nähernde Pariserblau würde man nicht für einen sehr guten Trockner halten, der es tatsächlich ist. Ähnliches gilt vom Kobaltblau. Neben anderen noch unbekannten Ursachen kann in diesen Fällen die sehr feine Verteilung, welche diese Pigmente dem Öle geben und die dadurch begünstigte Einwirkung des Sauerstoffes der Luft oder eine noch unbekannte katalytische Wirkung dieser Farbstoffe die Ursache des guten Trocknens sein. Die Forschung hat auch auf diesem Gebiete einzusetzen.

Trockenfähigkeit einiger Pigmente nach Petruscheffsky.

(Die Zahl 1 bedeutet höchste Trockenfähigkeit.)

Kremserweiß	1	gebr. Grünerde	3
Umbra	1	Heller Ocker	4
gebr. Siena	2	gebr. Hellocker	4—5
natürl. Siena	2—3	Kadmiumgelb hell	5—6
Kobaltblau	3	Ultramarin	6
Chromoxydgrün	3	Zinnober	6—7
Veroneser Erde	3—(?)	Zinkweiß	10—11

Das ungleiche Trocknen der verschiedenen Ölfarben ist besonders in der Kunstmalerei störend, da dort stets mehrere Farben nebeneinander und übeinander gesetzt werden. Es wird hierdurch auch das gleichmäßige Durchtrocknen der Untermalungen verhindert, das Übermalen erschwert und das Einschlagen einzelner Stellen hervorgerufen. Man suchte daher seit langem diesem Übelstande abzuhelfen. Dies konnte nach zwei Richtungen hin versucht werden. 1. Indem man Pigmente herzustellen versuchte, welche sämtlich gleiche Trockenzeiten der damit hergestellten Farben hervorrufen würden. 2. Indem man die bisherigen Pigmente beibehält, und durch geeignete Wahl der Bindemittel möglichst gleiche Trockenzeiten zu erzielen sucht.

Einen Versuch nach der ersten Richtung hin stellen die Schirmschen Glasflußölfarben dar. Ausgehend von der Annahme, daß Farbstoffe von annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung den Trockenprozeß der Öle gleich beeinflusen sollten, konnte man u. a. annehmen, daß gefärbte Glasfritten wie sie diese Farben enthalten, in Öl angerieben, gleiche Trockenzeiten haben sollten. Dies ist indes keineswegs der Fall. Die Schirmschen Farben zeigen Trockenzeiten von 2, 6, 8 und 12 Tagen. Sie bilden daher keine Lösung des Problems und man ersieht hieraus, welch subtile noch ganz unerforschte Ursachen hier vorliegen müssen. Außerdem kann man mit Glasfritten keine Deckfarben herstellen, ohne deckende Zusätze zu machen. In solchen Fällen würden aber die betr. Farben keine reinen Glasflußfarben mehr sein. Die zweite und erfolgreichere Methode, die ungleichen Trockenzeiten der Künstlerölfarben auszugleichen besteht zunächst darin, durch Kombination von rasch bezw. langsam trocknenden Ölen miteinander zum Ziele zu gelangen. Es wird bei dieser z. B. das rasch trocknende Bleiweiß mit Mohnöl und das langsam trocknende Zinkweiß mit Leinöl angerieben usw. Eine weitere diesbezügliche von der neueren Harzölfarbenindustrie angewendete Methode besteht in Verringerung des Ölzusatzes bei langsam trock-

nenden Farben und Ergänzung des Bindemittels durch Harz. Der hierdurch erzielte Ausgleich ist zwar ebenfalls kein vollkommener aber doch ein sehr annähernder und es ist theoretisch durchaus denkbar, daß er erreicht werden wird. (S. Harzölfarbe 30. Kap.)

In der Tat wird neuerdings in den Künstlerfarbenfabriken eifrig an diesem Probleme gearbeitet und die Unterschiede in den Trockenzeiten der Ölfarben verschiedener Herkunft sind heutzutage beträchtlich.

Es muß indessen hervorgehoben werden, daß in der Herstellung der Ölfarben für gewerblichen Anstrich (Lack- und Emailfarben) das Prinzip der Erzielung der gleichen Trockenfähigkeit der verschiedenen Pigmente, die extremsten Fälle ausgenommen, längst annähernd gelöst erscheint. Es wird hier möglichst rasches Trocknen der Farbe verlangt. Daher verwendet man rasch trocknende Öllacke als Bindemittel. In der Ölmalerei ist dagegen vielseitig längeres Naßbleiben der Farben erwünscht. Daher schien bis vor kurzem die Ausgleichung der Trockenzeiten nur auf ein mittleres Maß durchführbar. Es werden indes seit einiger Zeit und zwar besonders auf Anregung des Vorstandes des chemischen Laboratoriums der K. Akademie in Charlottenburg, Prof. Täuber, Künstlerölfarben hergestellt, die mit Ausnahme der extremen Fälle, wie Krapplack und der Schwarzpigmente sehr annähernd gleiche und zudem außergewöhnlich kurze Trockenzeiten aufweisen. (Vgl. die Farben von Gg. Wagner und die reinen Ölfarben von Möwes in der folgenden Tabelle.) Diese gibt eine vergleichende Zusammenstellung der Trockenzeiten einer Reihe der bekanntesten deutschen Künstlerfarbenfabriken. Die Aufstriche wurden mit den unverdünnten Farben in möglichst gleicher Dicke und auf Ölgrundierung gemacht. Die erhaltenen Zahlen geben nur ein angenähertes Bild der absoluten Trockenzeiten der betr. Farbstoffe als Ölfarben, da einmal bei den einzelnen Fabriken das Verhältnis der Mengen von Öl zu Farbstoff bei den einzelnen Farben verschieden ist und außerdem die Bindemittelgemische nicht gleichartig sind. Annähernd absolute Zahlen würden Versuche mit Farben aus technisch reinen Pigmenten, angerieben mit ein und demselben trocknenden Öl im Verhältnis der spez. Gewichte der Farbstoffe bei gleichdickem Auftrage auf Glasplatten ergeben.

Doch zeigt auch der in dieser Tabelle niedergelegte Versuch ein interessantes Teilresultat. Es ist daraus ersichtlich, daß, von extremen Fällen abgesehen, die Abgleichung und Abkürzung der verschiedenen Trockenzeiten der einzelnen Ölfarben auch bei ihrer Herstellung als Künstlerfarben in sehr befriedigendem Maße gelingt und zwar am besten bei den neuen „reinen Ölfarben" von Möwes. Es scheint also der Wachszusatz bei Künstlerölfarben der Aufgleichung der verschiedenen Trockenzeiten entgegenzuwirken, was wissenschaftlich wohl erklärlich ist. Es stellen derartige Farben daher entschieden einen Fortschritt in der Fabrikation der Künstlerölfarben dar. Die Bedeutung der ungleichen Trockenzeiten der verschiedenen Künstlerölfarben scheint nach obigem ähnlich wie jene der unverträglichen Farbenmischungen eine geraume Zeit hindurch übertrieben worden zu sein.

Trockenzeiten einiger Handelssorten deutscher Künstlertubenölfarben nach Tagen.

Farben	Firmen	Schmincke & Co., Düsseldorf (Mussinifarben)	Dr. K. Fiedler, München	Fr. Behrendt, Grafrath b. München	Dr. Fr. Schönfeld, Düsseldorf	Prof. Ph. Fleischers Meisterfarben Nr. 2	G. B. Möwes, Berlin	Gg. Wagner, Hannover (Pelikanölfarben)	G. B. Möwes, Reine Ölfarben
Bleiweiß		3	3	2	2	2	2	2	1½
Zinkweiß		5	3	4	6	6	6	6	2
Neapelgelb, hell .		4	3	3	3	4	2	1	1
Kadmium, hell . .		5	3	3	3	21	3	3	2
dunkel od. orange		4	3	2	3	13	2	2	1½
Chromgelb, hell . .		4	3	6	3	30	2	2	—
dunkel		3	—	2	2	4	2	—	—
Indischgelb . . .		3	—	—	—	—	—	—	—
Zinkgelb		6	5	3	6	Gelber Ultram. 14	5	—	—
Lichtocker		8	3	6	5	—	2	2	2
Goldocker, nat. . .		3	2	2	3	12	2	—	1
gebr.		8	—	—	—	—	—	2	—
Dunkelocker . . .		6	—	—	—	—	—	2	—
Siena, nat. . . .		4	2	2	3	12	2	2	1
gebr.		5	3	2	2	34	2	2	1½
Engl. Rot		6	3	4	3	8	2	3	2
Venetian. Rot . .		5	—	—	—	—	—	—	—
Indischrot		8	—	—	—	—	—	2	—
Caput mort. . . .		6	—	—	—	—	—	1	—
Saturnrot		2	—	—	—	—	—	—	—
Zinnober, hell . .		8	6	4	6	13	—	2	2
Krapplack, dunkel .		5	6	4	6	28	5	5	
rosa		—	6	6	6	—	6	—	—
Alizarinlack, dunkel		—	4	—	—	—	—	—	—
rosa		—	4	—	—	—	—	—	—
Kobaltblau, hell .		5	4	3	3	13	2	1	1
Blaugrünoxyd . .		4	—	2	6	—	3	1	—
Ultramarin, dunkel		5	3	4	6	8	3	2	2½
Pariserblau . . .		2	2	2	2	2	2	1	1
Indigo		6	—	—	—	3	—	—	—
Chromoxydgrün, feurig		—	3	2	2	—	2	2	1
Chromoxydgrün, stumpf		8	—	—	—	20	—	—	—
Kobaltgrün . . .		2	3	—	—	—	—	—	—
Permanentgrün . .		4	—	—	—	—	—	—	—
Grünerde, nat. . .		3	6	2	7	—	3	2	2
gebr.		5	—	—	—	—	—	—	—
Umbra, nat. . . .		2	3	2	1	20	1	1	1
gebr.		—	—	2	3	2	1	2	1
Beinschwarz . . .		—	—	—	—	2	—	2	Kernschwarz
Rebenschwarz . .		—	—	4	4	14	3	4	4
Elfenbeinschwarz .		5	6	3	4	7	6	—	5

5. Chemische Einwirkung der trocknenden fetten Öle auf die Pigmente.

Die Betrachtung der Ursachen des guten und schlechten Trocknens der Ölfarben führt direkt zu jener der Möglichkeit chemischen Einflusses der Öle auf die Farbstoffe und umgekehrt. Es kommen hier zunächst die durch Fettsäuren angreifbaren Farbstoffe in Betracht, wie Bleiglätte, Mennige, Bleiweiß, Zinkweiß, die Kupferfarben usw. Erreger der Einwirkungen sind die in den Ölen und Harzlacken vorhandenen freien oder sich bildenden Fettsäuren. Es befinden sich darunter sowohl niedrige und stark saure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw., als auch höhere und schwächere, wie Ölsäure, Palmitin-, Stearinsäure usw., die sowohl beim Kochen der Öle als bei ihrem natürlichen Trockenprozesse auftreten. Hierzu kommen bei Ölfarben für Anstrich die freien Harzsäuren der Harzlacke aus Kolophonium und gewisser Kopallacke.

Für Künstlerölfarben sind diese Einflüsse soweit sie bei der Fabrikation auftreten von geringer Bedeutung, da hier säurefreie Öle und Firnisse verwendet werden. Doch können beim Lagern und Verarbeiten durch die Bildung freier Säuren derartige Einwirkungen auf Pigmente eintreten. Hier sind zunächst die blauen und grünen Kupferfarben zu nennen.

Bekanntlich werden Leuchter von Messing durch abtropfenden Talg oder die Stearinsäure der Kerzen angegriffen. Bei Besprechung der blauen Kupferfarben wurde schon erwähnt, daß einige davon als Ölfarben schon unter dem Pinsel grün werden. Die Ursache hiervon ist die Bildung von fettsaurem Kupfer. Doch sind auch aus anderen erwähnten Gründen die Kupferfarben in der Ölmalerei so gut wie ohne Verwendung. Demnächst kommen hier das Bleiweiß und Zinkweiß in Betracht, die, wie schon angeführt, infolge des im Laufe der Zeit eintretenden partiellen Verseifungsprozesses (Blei- und Zinkverseifung) halbdurchsichtig werden. Endlich wäre noch daran zu denken, daß Kadmiumgelb und Ultramarin event. durch die Säuren der Öle schaden leiden könnten. Es sind hierüber noch keine ausreichenden Erfahrungen vorhanden, doch ist davor zu warnen, auch diesen Einflüssen bei Künstlerfarben zu viel Gewicht beizulegen.

Andererseits sei hier wiederholt auf den Schutz aufmerksam gemacht, den die Öle am Lichte veränderlichen Farbstoffen wie Zinnober, Mennige usw. gewähren. Die Frage, wieweit die chemische Einwirkung einzelner Pigmente auf das Ölbindemittel bei gewerblichen Farben für den Außenanstrich quantitativ in Betracht kommt und dadurch die Haltbarkeit der Anstriche beeinflußt, ist noch nicht exakt gelöst und es sind hierüber noch eingehende Versuche anzustellen. Grundlegend ist hier die Erwägung, daß die Haltbarkeit der Farbe um so geringer sein wird, je tiefgreifender die Veränderung des Ölbindemittels durch den Farbstoff ist, d. h. je mehr von den durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre angreifbaren Seifen (Zinkseifen usw.) gebildet wird.

Die Frage der Ursachen der verschiedenen Wetterbeständigkeit

von Bleiweiß bezw. Zinkweißanstrichen in Öl kann erst dann exakt gelöst werden, wenn bekannt ist, welchen Betrag die Verseifung innerhalb der gleichen Zeit in beiden Fällen ausmacht. Es ist hierüber noch wenig gearbeitet.

Das neuerdings mehrfach beobachtete abnorme Verhalten einer Reihe von Teerfarbstoffen für Anstrich gegenüber den fetten und ätherischen trocknenden Ölen und wohl auch Harzlacken, das sich durch rasches und beträchtliches Ausbleichen und Nuancenveränderungen kundgibt und dessen Ursachen noch wenig erforscht sind (vgl. auch 13. Kapitel), ist in der Kunstmalerei ohne Bedeutung, solange dort derartige Farbstoffe nicht eingeführt werden. Um so wichtiger ist die Erforschung dieser Erscheinungen bei den vielen zurzeit für gewerblichen Anstrich, Bunt- und Plakatdruck usw. verwendeten Teerfarblacken, den sog. chemischen Farben. Die jüngst gebildete deutsche Kommission zur technischen Bewertung der Teerfarbstoffe für Anstrichzwecke findet hier ein interessantes Feld künftiger Tätigkeit.

6. Wachszusatz bei Ölfarben.

Nach H. Ludwig ist die Idee, den Ölfarben Wachs zuzusetzen, eine Folge der zu Beginn des 18. Jahrh. zuerst in Frankreich aufgetauchten Bestrebungen, eine angeblich antike Wachsmalerei auf Wänden wieder zu entdecken, um an die Stelle der Freskotechnik eine bequemer ausführbare moderne monumentale Wandmalerei treten zu lassen. Der früheste Versuch dieser Art im 19. Jahrh. rührt von J. Qu. Jahn (1803) her. Später brachten, wie schon kurz angedeutet, Montanbert in Paris und der Maler Fernbach in München je ein Verfahren der Wachsmalerei auf Wänden in Vorschlag (1843). Als einer der Vorteile derselben wurde die Verhinderung der Absonderung des Öles aus diesen Farben infolge des Wachszusatzes angeführt. Dieser Umstand hat der Neuerung Eingang in die Fabrikation der Tubenölfarben für Tafelmalerei verschafft, da dort, wie erwähnt, die Absonderung des Öles aus den Farben, welche spezifisch schwere Pigmente enthalten, längst als Übelstand empfunden worden war. Außerdem wurde in der Folge Wachs denjenigen Pigmenten zugegeben, welche. wie Mennige, Zinnober, Ultramarin usw. die Eigenschaft haben, im Öl im Laufe der Zeit hart zu werden (A. W. Keim), oder die, wie Zinkweiß, ohne dieses nicht die nötige Konsistenz erhalten. Das Wachs wird entweder als sogen. Wachsöl[1]), d. h. Lösungen von Bienen- oder Japanwachs und Mastix in Mohnöl den Farben zugesetzt, oder mit dem Öle zusammengeschmolzen bezw. verrieben. Da mit der Menge des zugesetzten Wachses die Menge des Öles wächst, das man braucht, um eine malfähige Farbe zu erhalten, so ergibt der Wachszusatz einen Nachteil, den man sonst gerne vermeidet.

---

[1]) Hiervon verschieden ist das durch trockene Destillation von Wachs erhaltene Wachsöl.

Nach Horadam erfordern

100	Teile Kadmiumgelb	mit	2 %	Wachs	50 Teile Öl.
100	„ „	„	4 %	„	80 „ „
100	„ „	„	6 %	„	90 „ „
100	„ „	„	10 %	„	100 „ „

Ferner trocknet ein Gemenge von Öl und Wachs langsamer als Öl allein, da letzteres die Sauerstoffübertragung beeinträchtigt. Außerdem wies schon H. Ludwig darauf hin, daß Ölfarben mit zu großem Wachsgehalt noch nach Jahren durch Terpentinöl leicht abwischbar sind und ferner erwähnen dieser Maler und Horadam, daß bei übermäßigem Wachszusatze Gerinnselbildung eintritt. Endlich geht in diesem Falle die Klarheit und Durchsichtigkeit der Ölfarbe teilweise oder ganz verloren. Die Extrakte aller dieser stark wachshaltigen Ölfarben sind von butterartiger Konsistenz und trübe. Es ist daher in solchen Farben viel Oberflächenlicht vorhanden und die Bilder erhalten ein stumpfes, speckiges Aussehen. Man sucht diesem Übelstande neuerdings durch Ersatz des Wachses durch Dicköle zu begegnen. Jedenfalls ist aus obigem ersichtlich, daß zu beträchtlicher Wachsgehalt bei Künstlerölfarben bedeutende Nachteile bringt. Andererseits wird seit einiger Zeit die stumpfe Wirkung bei Ölfarben wieder gewünscht, so besonders von den Impressionisten. Absichtlich wird sie in den bekannten Raffaellistiften erzielt.

Ausgehend von dem Gedanken, nicht mit dem Pinsel, sondern mit Farbstiften, ähnlich den Pastellstiften, zu arbeiten, den Bildern aber möglichst Charakter, Härte und Haltbarkeit von Ölbildern zu geben, sie aber in impressionistischer Weise möglichst rasch herstellen zu können und in der optischen Wirkung ähnlich den Pastellen, also matt erscheinen zu lassen, fertigte dieser französische Vertreter der impressionistischen Manier Farbstifte, die, wie die Analyse ergab, als Pigmente stark mit Weiß aufgehellte Farbstoffe und als Bindemittel ein Gemenge von Leinölfirnis mit beträchtlichen Mengen von Wachs, Paraffin oder Zeresin und sogar Talg enthalten. Es ist hier der Erreichung eines bestimmten maltechnischen Effektes die Haltbarkeit der Bilder zum Opfer gebracht. Die große Menge fremder Zusätze zum Öl beeinträchtigt naturgemäß dessen Trockenprozeß und verändert die physikalischen Eigenschaften der Linoxynschichte in nachteiliger Weise. So ließen sich 3½ Jahre alte mit diesen Stiften hergestellte Aufstriche mit Alkohol und Watte äußerst leicht entfernen und sind auch mit Terpentinöl abwischbar; eine Folge des zu hohen Zusatzes von in diesen Lösungsmitteln teilweise leichtlöslichen und nicht trocknenden Stoffen (Wachs, Paraffin usw.). Noch bedenklicher als diese ist die Zutat von Talg, eines Stoffes, der nicht nur nicht trocknet, sondern auch ranzig wird und dadurch zur allmählichen Zerstörung der Bildschichte Anlaß gibt. Daß derartige Bilder beim Regenerieren nach Pettenkofer Schaden leiden müssen, liegt auf der Hand. Über die maltechnischen Nachteile der Raffaellistifte vgl. Raupp: Malerei 1904.

30. Kapitel.

Moderne Systeme der Herstellung von Künstlerölfarben.

1. Ölharzfarben.

Wie schon im 29. Kapitel kurz erwähnt wurde, sind die deutschen Künstlerölfarbenfabriken seit geraumer Zeit bemüht, ein den Anforderungen des Künstlers und an Haltbarkeit gleicherweise entsprechendes Ölfarbenmaterial herzustellen. Den Anstoß hierzu gaben die Arbeiten von Pettenkofer über die Ölfarben, die in seinem berühmten Werke „Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerien durch das Regenerationsverfahren" niedergelegt sind. Er lenkte darin zum ersten Male die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung des Bindemittels der Ölfarben und ihrer Haltbarkeit und betonte, daß seine Wichtigkeit bisher nicht genügend beachtet wurde. Erst von dieser Zeit an begann man der Frage der richtigen Zusammensetzung des Künstlerölfarbenbindemittels die nötige Beachtung zu schenken und bemühte sich, sie nach wissenschaftlichen und speziell physikalischen Gesichtspunkten zu behandeln. Gleichzeitig nahm man in Rücksicht auf den guten Erhaltungszustand mittelalterlicher Ölgemälde das Quellenstudium über die damalige Maltechnik auf. (S. van Eycktechnik in diesem Kapitel.)

Es wurde zunächst von den Malern Mussini, Ludwig, dann von Horadam, Keim u. a. auf die nachteiligen Folgen der Anwendung zu großer Mengen von Wachs im Bindemittel hingewiesen, die, wie teilweise schon erwähnt, in der mangelnden Transparenz, dem speckigen Glanz der Farben, der Vermehrung der Ölmenge, dann aber besonders in der Verzögerung des Trockenprozesses, der geringen Elastizität der Farbschichten und damit der geringeren Haltbarkeit liegen [1]. Daneben hatte man damals schon die Nachteile eines Überschusses an Trockenölen erkannt, die sich im starken Vergilben, zu langsamem Trocknen und Runzelbildung äußern. Man suchte daher die Mengen von Wachs und Öl zu beschränken. Dieser Gedanke führte zunächst zur Einführung der Öl-Harzfarben.

Bekanntlich verwendeten nach den Berichten von de Mayerne die Meister der Renaissance und des Barock, wie Rubens, van

[1] Vgl. folgende Resultate: 5 Tropfen reines Leinöl auf Glas gestrichen und 90 qcm bedeckend trockneten in vier Tagen. Dasselbe Öl mit 5% Wachs in gleicher Weise aufgestrichen, trocknete in acht Tagen; mit 10% Wachs in 11; jenes mit 20% Wachs war in 14 Tagen noch völlig naß. Es ist hierdurch bewiesen, daß Wachszusatz die Trockenzeiten der frisch geschlagenen fetten trocknenden Öle bedeutend verlängert. Man mußte, um diesem Übelstande zu begegnen, Zusätze von Firnissen machen, ohne diese Nachteile ganz ausschalten zu können. Außerdem sind die Löslichkeitsverhältnisse derartiger getrockneter Schichten andere als die des reinen Linoxyns. Die 5 und 10% Wachs enthaltenden Häutchen waren in Alkohol weit stärker quellbar als reine getrocknete Leinölschichten. Es kann daher beim Abnehmen des Firnisses von stark wachshaltigen Ölbildern nach dem Pettenkoferschen Verfahren vorkommen, daß die oberste Bildschichte mit ihren Schlußlasuren verletzt wird.

Dyck u. a. schon Harzölfarben bezw. sie mischten den Ölfarben Harzlösungen bei. Allerdings wurden damals fast ausschließlich Fichtenharze und Terpentine benützt. Es ist ferner nach den Quellen höchst wahrscheinlich, daß schon die Gebrüder van Eyck sich solcher Zusätze von Harzen zum Ölfarbenbindemittel bedienten.

Zur allgemeinen Beurteilung der Verwendbarkeit von Harzlösungen neben fetten Ölen in Bindemittelgemischen für Ölfarben muß auf die bei der Besprechung der Sprit- und Essenzlacke erwähnte Tatsache verwiesen werden, daß die Harze und ihre Lösungen sich physikalisch, also bezüglich Trockenart und -Zeit, Lichtdurchlässigkeit, Dichte, Elastizität, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit wesentlich anders verhalten als fette trocknende Öle und daß infolge einiger dieser Verschiedenheiten ihre Verwendung in ein und demselben Bilde neben dem Ölbindemittel, d. h. in aufeinanderfolgenden Schichten die größten Mißstände verursachen und dahin führen kann, daß ein Maler trotz Anwendung nur guter Bindemittelmaterialien unhaltbare Bilder herstellt. Dagegen sind es gerade die hier in Frage kommenden und schon kurz erwähnten einander entgegengesetzten physikalischen Eigenschaften von Harzen und fetten Ölen, welche die Verwendung von Gemischen beider in ein und derselben Bildschichte deshalb empfehlenswert machen, weil in diesen die Nachteile im physikalischen Verhalten des einen Mediums durch das andere ausgeglichen werden. Dies ist etwa der Grundgedanke, welcher zur Einführung der modernen Ölharzmedien für Tubenfarben geführt haben mag.

Die rein technischen Vorteile der Anwendung dieses Ausgleichungsprinzipes sind etwa folgende:

1. Die Harze besitzen im allgemeinen einen höheren Grad von Durchsichtigkeit als fette Öle; ihre Lösungen in ätherischen Ölen trocknen daher transparenter und glänzender auf als erstere. Ölfarben mit Harzzusatz zeigen also mehr Transparenz, Tiefe und Glanz als reine Ölfarben. 2. Sie trocknen rascher und auf eine andere Weise auf als diese. Bei den fetten Ölen beginnt der Trockenprozeß an der Oberfläche und schreitet nach der Tiefe zu fort. Die hierdurch zuerst gebildete Haut behindert besonders bei sehr pastosem Farbenauftrage das Austrocknen der inneren Schichten ganz beträchtlich. Dies geschieht besonders dann, wenn die Grundierung undurchlässig ist. Infolge der Volumenvergrößerung der oberen Schichte durch die Sauerstoffaufnahme tritt Runzelbildung auf. Die Harzessenzlösungen trocknen dagegen, da sie fast ausschließlich durch Verdunstung des Lösungsmittels, das aus der Tiefe der Schichte nach oben dringt, fest werden, aus der Tiefe heraus auf. Deshalb findet bei Zusatz von Harzen und ätherischem Öl zu Ölfarben das Trocknen rascher, gleichmäßiger und innerhalb derselben Zeit vollständiger statt als bei reiner Ölfarbe. 3. Ist teils aus diesem Grunde, teils, da eine starke Volumveränderung des Harzes nach dem völligen Verdunsten des ätherischen Öles aus demselben nicht mehr eintritt, auch die bei den fetten Ölen im dicken Auftrage stets eintretende Runzelbildung möglichst vermieden. 4. Dieser wird auch

bei Anwendung von Öllacken mit Zusätzen von ätherischem Öl durch das nach dem anfänglichen Trocknen stattfindende Schwinden der Harzschichten entgegengearbeitet. 5. Infolge der relativ geringen chemischen Veränderung, welche die Ölharzlösungen im allgemeinen beim Trocknen an der Luft erfahren, vergilben sie mit wenigen Ausnahmen im Dunkeln gar nicht, im Lichte in der gleichen Zeit weniger als Leinöl. Es ist indes hier auf einige Ausnahmen bei Essenzlacken, wie Mastix, und bei den schon erwähnten unechten Kopaivabalsamen hinzuweisen. 6. Harzschichten schützen wegen ihrer geringeren Durchdringbarkeit für Gase nach den Versuchen von Täuber und Eibner die gegen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure empfindlichen Pigmente besser als fette trocknende Öle. 7. Aus dem gleichen Grunde widerstehen nach den Versuchen von Laurie Schichten aus harten und elastischen Harzen der für Ölbilder so nachteiligen Luftfeuchtigkeit besser als Trockenöle. 8. Die Zusätze von Harz erlauben es, die Trockenzeiten der verschiedenen Pigmente mehr einander anzunähern als dies bei wachshaltiger Ölfarbe mittels Mischung von Mohnöl- mit Leinölfirnis möglich ist. 9. Infolge des relativ kürzeren und gleichmäßigeren Trocknens der Harzölfarben tritt das Einschlagen einzelner Farben hier weniger störend auf als bei wachshaltigen Ölfarben.

Diese Vorzüge der Ölharzfarben beziehen sich indes nur auf die Anwendung der besten Solidharze, also des Bernsteins und der harten Kopale in Form ihrer Öllacke.

Es ist klar, daß die erwähnten, lediglich im verschiedenen physikalischen Verhalten der Harze gegenüber den fetten Ölen beruhenden Vorteile der Ölharzfarbe auch dem Maler technische Vorteile bei der Anwendung dieser Farben bringen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Da andererseits die Anwendung reiner Harzessenzlösungen als Bindemittel für Pigmente zu rasches Trocknen und die Gefahr des Reißens, Springens infolge der Volumenverminderung beim Auftrocknen und des frühzeitigen Blindwerdens durch den Einfluß der Feuchtigkeit bedingt, so wären die leitenden Gesichtspunkte bei der Herstellung von Ölharzfarben etwa folgende:

1. Anwendung von hart und elastisch auftrocknenden Harzlösungen, welche gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig sind, nämlich von Öllacken aus Bernstein oder harten Kopalen.

2. Vermeidung größerer Mengen in Alkohol löslicher Harze und Balsame wegen der dadurch auftretenden Gefahr der Beschädigung der Bilder beim Regenerieren nach Pettenkofer.

3. Zweckentsprechendes Mengenverhältnis zwischen Trockenöl einerseits, Harz und Balsamen bezw. Terpentinöl andererseits, um die Elastizität der Schicht zu erhalten und den natürlichen Trockenprozeß der fetten Öle nicht zu stören.

4. Vermeidung von Zusätzen, wie Petroleum usw., welche das Ausfladen der Harze beim Lagern verursachen können. Bezüglich der bei den neueren Öl- und Ölharzfarben häufig verwendeten Kopaivabalsame und -Öle ist darauf zu achten, keine vergilbenden

Sorten auzuwenden. Die wichtigste Wirkung der Kopaivaöle in den Ölharzfarben dürfte die durch sie bewirkte Verhinderung bezw. Beschränkung der Runzelbildung der fetten Öle beim Eintrocknen sein. (Vergl. Artikel Kopaivabalsame, 25. Kap., Ziff. 2.)

Nach dem Prinzipe der Kompensation der Eigenschaften von fettem Öl und Harz sind u. a. die Ludwigschen sogen. Petroleumfarben (s. Artikel: Petroleum, im 18. Kapitel) hergestellt. Die Schädlichkeit des Petroleums in diesen Farben wurde schon hervorgehoben. Hierher gehören auch die Mussinifarben der Firma Schmincke & Co., welche bezüglich der Durchführung dieses Prinzipes bahnbrechend wirkte. Sie verwendet im Bindemittel ungekochtes geklärtes Leinöl, Bernsteinlack, einen nicht vergilbenden Marakaibobalsam und Terpentinöl. Nach dem gleichen Prinzipe sind die ätherischen Harzölfarben von Dr. K. Fiedler in München hergestellt, welche neben fetten Ölen Kopallack und echtes Parakopaivaöl enthalten, während die ätherischen Ölfarben von Fr. Behrendt in Grafrath bei München im wesentlichen Ölfarben mit Leinöl und Mohnöl als Basis und einem Zusatz von nicht vergilbendem Kopaivaöl sind.

Es ist aus dem über die Eigenschaften der reinen Harzlösungen Gesagten ersichtlich, daß die extreme Richtung, die in Rücksicht auf die schädliche Wirkung zu großer Mengen von trocknendem fettem Öl im Bindemittel einer Ölfarbe und wegen der das Trocknen verzögernden Eigenschaft der Wachse nur reine Harze als Bindemittel anzuwenden sucht, ebenfalls Nachteile bringt. So versuchte bekanntlich Lucanus Farben mit Kopaivabalsam als alleinigem Bindemittel herzustellen. Auch in neuerer Zeit sind solche öllose Harzfarben in Anwendung. Daß diese den Atmosphärilien weniger standhalten als Öl- oder Ölharzschichten, ist aus der Sprödigkeit dünner Harzschichten erklärlich. Außerdem müssen sich derartige Bilder beim Regenerieren nach Pettenkofer abnorm verhalten. (Vergl. auch die diesbezüglichen Äußerungen von C. Gussow in seinem Buche: Maltechnische Winke und Erfahrungen.)

2. Die reinen Ölfarben.

Wie schon angedeutet, haben die Nachteile der zu reichlichen Anwendung von Wachs in Tubenölfarben noch eine weitere Art der Abhilfe verursacht. Nach alten Überlieferungen rieben die Maler im Mittelalter ihre Farben fast nur mit reinem Lein- oder Nußöl usw., ohne sonstige Zusätze an Harzen, Wachs und dergl. an. Dies geschah teils, weil sie dünner malten als die heutigen Künstler, weshalb die Farben verdickender Zusätze nicht bedurften und ferner, weil sie auf die Lagerfähigkeit der heutigen Farben keinen Anspruch machten, da sie diese nur für den Tagesgebrauch herstellten. Auch hier wirkte das Quellenstudium befruchtend auf die Technik; denn wie die Ölharzfarben, so verdankt man auch die neuen reinen Ölfarben dem Studium der alten Malbücher. Es erschien geraume Zeit hindurch fabrikatorisch nicht möglich, reine wachslose Ölfarben

im Sinne der alten Meister herzustellen. Man führte zur Begründung an, daß eine Reihe von Farbstoffen sich ohne Wachszusatz nicht auf Ölfarben verarbeiten ließen, ohne zu ölen, d. h. sich in den Tuben abzusetzen. Ferner wurde betont, daß reine Ölfarben nicht lagerfähig seien, da viele in kurzer Zeit eindicken und verhärten. Erst in jüngster Zeit wurden, wie erwähnt, auf Anregung des Herrn Prof. Täuber von den Firmen G. B. Möwes in Berlin, von Gg. Wagner in Hannover und neuerdings auch von Kunstmaler Bössenroth in Dachau bei München wachsfreie Künstlerölfarben hergestellt, die von sehr angenehmer Konsistenz, durchaus malfähig und in den Tuben haltbar sind, ohne einzudicken. Das trocknende Öl wird, um den Farben die nötige Konsistenz zu geben, teilweise wohl als Dicköl verwendet. Einige Pigmente fordern geringfügige Zusätze einer Öltempera, um die nötige Geschmeidigkeit zu haben und das Ölen zu verhindern. Aus den Skalen reiner Ölfarben mußten nur wenige Farbstoffe wie Blaugrünoxyd, Kobaltgrün, Chromgelb, Mennige usw., teils wegen des Absitzens, teils wegen der Gefahr des Eindickens ausgeschaltet werden. Die neuen reinen Ölfarben sind, da weitere Zusätze wegfallen, reicher an Farbstoff als die bisherigen Ölfarbenfabrikate. Außerdem wirken sie brillanter als die durch das trübe Medium Wachs matten bisherigen Ölfarben. Es fallen bei ihnen außerdem das glänzende Auftrocknen, geringe Einschlagen und ganz besonders die kurzen und einander weitgehend angenäherten Trockenzeiten auf. (Vergl. die Tabelle auf Seite 411.) Es bestätigt sich also auch für die Praxis, daß letztere durch Wachszusätze verlängert und ungleichmäßiger gemacht werden als aus der Natur der Farbstoffe allein erklärlich ist. Nur die schlechtesten Trockner wie Krapplack und die Schwarzpigmente zeigen auch als reine Ölfarben längere Trockenzeit. Bei den neuen Ölfarben von Möwes sind die kürzesten Trockenzeiten von $1^{1}/_{2}$ bis $2^{1}/_{2}$ Tagen beobachtet. Nur Krapplack und die schwarzen Farben erfordern 4 bis 5 Tage. Es ist also bei den neuen reinen Ölfarben die für Künstlerölfarben lange Zeit ungelöst gebliebene Frage der Aufgleichung der ungleichen Trockenzeiten sehr weitgehend gelöst und damit einer der bisher dunklen Punkte in der Maltechnik in ähnlicher und überraschend einfacher Weise geklärt, wie die Frage der Verträglichkeit der Farbstoffe in Mischung miteinander.

3. Die Gussowfarben usw.

Auf einem im Prinzipe von dem Trockenprozesse der reinen Öl- und Ölharzfarben völlig verschiedenen Vorgange beruht die Anwendung der fettsauren Tonerde als Hauptbindemittel für Künstlerfarben die durch den verstorbenen Kunstmaler Prof. C. Gussow, zuletzt in Pasing bei München in Aufnahme gelangte. Dieses Mittel ist eine Lösung des Gemisches der wasserfreien Tonerdesalze der Stearin-Palmitin- und Ölsäure, wie es aus Kernseifen erhalten wird, also einer Art von Pflaster in Terpentinöl. Da diese Säuren zu den gesättigten bezw. wie die Ölsäure zwar zu den ungesättigten, aber ebenfalls nicht-

trocknenden gehören, so entfällt bei diesem Bindemittel ein Trockenprozeß ähnlich jenem der trocknenden fetten Öle und teilweise auch der Harze durch Sauerstoffaufnahme gänzlich. Es wird ausschließlich durch Verdunsten des Lösungsmittels fest, ähnlich den Harzessenzlösungen, besitzt jedoch keineswegs die Sprödigkeit der eingetrockneten Harze, sondern ist elastisch. Da die Volumenzunahme durch Sauerstoffaufnahme beim Trocknen dieses Mittels wegfällt, so bleibt es hierbei glatt und runzellos. Es ist ferner weit transparenter als das Ölwachsmedium. Seine Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, besonders Feuchtigkeit soll beträchtlich sein. Nachdunkeln und Vergilben ist bisher nicht beobachtet. Gussow verwendete dieses Mittel übrigens nicht ohne Zusätze von trocknenden Ölen, wie es scheint, damit die Haftfestigkeit der Farben eine größere wurde. Die Haltbarkeit dieser Farben in den Tuben ist gut. (Vgl. Gussows maltechnische Winke.) In neuester Zeit wird die fettsaure Tonerde bei Herstellung reiner Ölfarben an Stelle von Wachs verwendet, wie überhaupt der Gedanke, Lösungen der Tonerdesalze von höheren Fett- und anderen Säuren als Farbenbindemittel zu verwenden in neuerer Zeit weitergebildet wurde. So wurde vor einiger Zeit von A. Ruch harzsaure Tonerde als Farbenbindemittel für technische Farben empfohlen. Es ist anzunehmen, daß es gegen feuchte Luft empfindlicher ist als fettsaure Tonerde. In jüngster Zeit empfahl E. Pyhäla die Tonerdesalze der aus dem kaukasischen Erdöl abgeschiedenen sulfonierten Naphthensäuren als Farbenbindemittel für technische Zwecke.

Die van Eycktechnik[1].

Wie in der Einteilung erwähnt, gehört zu den zum Zwecke der Förderung rationeller Malverfahren zu lösenden Aufgaben u. a. auch die historische Forschung auf dem Gebiete der Farbstoffe, Binde- und Malmittel, sowie der Malweisen. Der Umstand, daß in früheren Jahrhunderten haltbar gemalt werden konnte, zeigt nicht nur, daß die damaligen Malmaterialien größtenteils zweckentsprechend waren, sondern er weist angesichts des schon erwähnten Umstandes, daß auch mit guten Bindemittelmaterialien unhaltbare Kunstwerke erzielt werden können, vorzugsweise darauf hin, daß nicht nur die Art der Binde- und Malmittel, sondern hauptsächlich ihre Anwendung im Mittelalter eine vielfach sachgemäßere war als später.

Die verschiedenen Epochen der Tafelmalerei sind rein materialtechnisch gekennzeichnet durch die Anwendung verschiedener Bindemittel. Der Enkaustik folgte die Anwendung von Wachslösungen. Neben dieser Art von Malerei gingen die Leimmaleri und Eitempera her, welch letztere der Tafelmalerei mit Öl Platz machte. Diese Wechsel im technischen Material erfolgten teils durch Zufall, seltener auf dem Wege der Forschung, öfter aber infolge des Bedürfnisses,

[1]) Vgl. A. Eibner, Zur Frage der Van Eycktechnik. Repertorium der Kunstwissenschaft 1907, Heft 5.

ein Material von anderer Ausdrucksfähigkeit zu besitzen als das bisherige, um damit neue gewollte künstlerische Effekte erzielen zu können. Es wurde gelegentlich der Betrachtung der antiken und späteren Freskotechnik schon erwähnt, daß die Ursachen zum Auftreten derartiger technischer Umwälzungen in der Malerei häufig in Veränderungen, in den Anschauungen und den Lebensgewohnheiten einer Kulturepoche zu suchen sind.

In der stilistischen Neuerung, welche zu Beginn des 15. Jahrh. in der niederländischen Tafelmalerei auftrat, erblickt die Kunstwissenschaft mit Recht die Wirkungen veränderter Lebensanschauungen, die beim Tafelbilde in lebhafterer Naturschilderung und Szenenbildung, naturwahrer und realistischer Behandlung des Nackten und anderen Merkmalen, wie besonders der kräftigeren Betonung des Kolorites sich kundgibt. Es entsteht die Frage, ob diese so augenfällige Änderung in der künstlerischen Darstellung auch mit einer technischen Änderung bezüglich des Materiales verbunden war, oder nicht. Die neuere Kunstwissenschaft trat dieser Frage vielfach nahe und zwar zunächst auf Grund der über die durch die Gebrüder van Eyck aus Masseyck in Holland um das Jahr 1410 eingeführten Neuerung vorhandenen allerdings etwas dürftigen Quellen. Wenn auch zugegeben werden muß, daß diese nicht gleichzeitig sind, sowie daß eine Tradition über das Wesen jener Erfindung nicht vorhanden ist, da jene beiden Künstler eine Schule nicht hinterließen, so erscheint es doch auffällig, daß die Hauptquelle über dieselbe bei dem Schriftsteller Vasari in unverkennbarer Weise gerade die technische Seite der Erfindung betont und die künstlerische weit weniger hervortreten läßt. Da es ferner kunstgeschichtlich feststeht, daß bedeutende Neuerungen auf diesem Gebiete sich zumeist an die Verwendung eines neuen Materiales knüpfen, so erscheint der Versuch der Betrachtung der van Eyckfrage von der rein materialtechnischen Seite aus zumindest hinreichend begründet.

Wie schon angedeutet, wurde durch Lessing der Beweis erbracht, daß die Gebrüder Huybrecht und Jan van Eyck nicht das Malen mit Ölfarben überhaupt, d. h. mit fetten Ölen als Bindemittel der Farbstoffe erfunden haben, sondern daß dieser Gebrauch schon lange vor ihnen bestand. Da aber von diesen niederländischen Künstlern nach Filarete (1464) und Vasari (1550) unzweifelhaft eine wichtige die Technik, der Tafelmalerei betreffende Neuerung im Material ausging, so entsteht die Frage, worin diese bestanden haben könne.

Es erscheint hier zweckmäßig, auf die Methoden hinzuweisen, nach welchen derartige technische Fragen lösbar sind. Man kann hierzu zunächst auf rein historischem Wege durch Quellenforschung Aufschluß zu erhalten suchen. Da indes die meisten Nachrichten über maltechnische Operationen aus dem Mittelalter unzulänglich sind, so suchte man außerdem auf praktischem Wege in der Weise vorzugehen, daß man mit einem bestimmten aus Wahrscheinlichkeitsgründen in Frage kommenden Materiale Kopien von jenen Originalen herstellte, deren Maltechnik ermittelt werden sollte. Dasjenige Mittel,

mit dem diese Kopien am ähnlichsten hergestellt werden können, gilt als dasjenige, mit dem die Originale angefertigt waren. Es liegt auf der Hand, daß diese Beweisführung keine zwingende ist, da es bekanntlich gelingt, den Originalen sehr ähnliche Kopien von Tafelbildern mit fremdem Materiale herzustellen. Die einzig exakte hier in Frage kommende Methode ist die der chemischen Untersuchung der alten Originale. Begreiflicherweise sind diese hierzu zurzeit selten erhältlich, da man meist annimmt, daß zu den betr. Versuchen viel Material notwendig sei. Sobald die von Rählmann begonnenen und von Ostwald fortgesetzten Arbeiten über die mikroskopisch-chemische Untersuchung von Tafelgemälden vervollkommnet sein werden, wird manches der heutigen Rätsel der Maltechnik bezüglich der verwendeten Farbstoffe und Bindemittel wie auch der Malweisen gelöst werden können.

Bisher konnte die Frage der van Eycktechnik nur nach den beiden erstgenannten Richtungen betrachtet werden. Bezüglich der Quellen ist zu bemerken, daß nur eine genauere Angabe darüber existiert und zwar von dem Architekten und Schriftsteller Vasari in seinen Biographien der berühmtesten italienischen Maler und Architekten vom Jahre 1550. Die Hauptstellen über die Erfindung der van Eyck finden sich in der Lebensbeschreibung des Malers Antonello da Messina, welcher von diesen das Geheimnis erfahren und nach Italien gebracht haben soll.

Zur Beurteilung des Wertes der Angaben des Vasari ist einerseits darauf hinzuweisen, daß das betr. Buch allerdings erst 140 Jahre nach der Erfindung der van Eyck geschrieben ist, so daß also die Tradition damals das Tatsächliche an dieser Erfindung schon stark verwischt haben konnte. Ferner, daß Vasari nicht gerade als sehr genauer Berichterstatter gilt und endlich, daß die Angaben bezüglich des von den van Eyck zuerst verwendeten neuen Materiales nicht völlig eindeutig sind. Da man indessen zurzeit außer der weit dürftigeren Angabe des Filarete vom Jahre 1464, wonach nur berichtet wird, daß in Deutschland tüchtiges in Ölmalerei geleistet werde und zwar besonders von Johann von Brügge (Jan van Eyck) und Meister Roger (Rogier van der Weiden) nur den Bericht des Vasari als historische Grundlage besitzt, so ist es notwendig, das aus demselben zu entnehmen, was sich dort findet. Es verdient noch einmal hervorgehoben zu werden, daß die betreffenden Stellen die Erfindung der van Eyck, entgegen der Annahme einiger moderner Kunsthistoriker, fast ausschließlich als auf einer Neuerung im Bindemittelmateriale beruhend hinstellen und der stilistischen Neuerung der van Eyck fast keine Erwähnung tun. Neuerdings wird bekanntlich mehrfach angenommen, daß die von den van Eyck ausgehende Kunstrichtung sich ausschließlich in letzterer Richtung bewegt habe. Es wird hierbei außer acht gelassen, daß wie Vasari berichtet, die van Eyck der technischen Seite der Malerei größte Aufmerksamkeit zuwandten, und mit alchimistischen Operationen sehr vertraut waren, wie dies Malern dieser Zeit tatsächlich entspricht, in der man begonnen hatte, aus

Dioskurides und Plinius technische Kenntnisse zu schöpfen. Es sind ferner die Stellen des Vasari über die Erfindung der van Eyck in der Biographie des Antonello nicht ohne Hinzuziehung der ziemlich eingehenden Angaben über die Technik der Tempera- und Ölmalerei zu betrachten, welche sich in der Einleitung (Introduzzioni) desselben Werkes vorfinden.

Das Wesentlichste aus beiden ist folgendes: Vasari hebt zunächst die Nachteile der bisherigen Eitempera in rein künstlerischer Hinsicht hervor, die infolge des raschen Eintrocknens des Bindemittels zu unfreier Strichelmanier zwang. Er berührt sodann noch weitere technische Nachteile, die darin bestanden, daß die damals angewendeten Schlußfirnisse zu langsam trockneten und erwähnt dabei, daß die van Eyck infolge dieser beiden Nachteile der Tempera überdrüssig geworden waren und vermittels ihrer Experimentierkunst versuchten, ein neues ausdrucksfähigeres Material zu schaffen. Vasari berichtet von diesem, daß es breiteren Vertrag und weiche Übergänge (sfumata maniera) der Töne ineinander, sowie die Erzielung von Reliefwirkung erlaubte. Über die Herstellung des Bindemittels teilt er mit, daß die van Eyck Leinöl und Nußöl anwendeten, das sie mit „anderen Mixturen“ kochten. Hieraus läßt sich einerseits schließen, daß das Vehikel der van Eyck nicht reines Ölbindemittel war und andererseits, daß es nicht eine Abart der alten Eitempera sein konnte, da diese beim Kochen gerinnt und unbrauchbar wird. Bezüglich der wahrscheinlichen Zusammensetzung der erwähnten anderen Mixturen sind die Angaben des Vasari in den Introduzzioni sehr bestimmt, indem er angibt, daß man den Ölen Harze zusetzte, um sie besser trocknend zu machen.

Über die mit dem neuen Bindemittel erzielten technischen Effekte macht Vasari folgende Angaben:

1. Die Tafelbilder, welche die van Eyck nach dem Jahre 1410, also nach Aufgabe der Temperamanier malten, besaßen Glanz ohne gefirnißt zu sein.
2. Sie zeichneten sich durch höhere Transparenz vor den früheren Ölbildern dieser Meister aus.
3. Sie trockneten rascher als letztere.
4. Sie waren gegen Feuchtigkeit unempfindlicher als Temperabilder.

Diese Momente weisen mit Unzweideutigkeit darauf hin, daß die Neuerung der van Eyck tatsächlich auch das Material betraf, nämlich, daß sie die zu ihrer Zeit längst bekannten und für gewerbliche Malerei verwendeten Öllacke, also Auflösungen von Harzen in trocknenden Ölen verbesserten, indem sie dieselben auf kürzere Trockenzeit brachten und nicht mehr wie früher als Überzugslacke, sondern als Bindemittel der Farbstoffe verwendeten[1].

[1] Die Anwendung von Lacken in der gewerblichen Ölmalerei ist für den Anfang des 15. Jahrh. durch Quellen nachgewiesen. Vgl. u. a. das Oleum pretiosum des Straßburger Manuskriptes. Der „weisse Firnis von Brügge“ war in England schon um 1350 in Verwendung.

Wie im Kapitel Ölharzmalerei erwähnt, kommen die von Vasari erwähnten Eigenschaften der Werke der van Eyck dem Ölharzbindemittel tatsächlich zu. Außerdem läßt der bei Vasari vorkommende Ausdruck „vernici“ nach dem über die Etymologie dieses Wertes im Kapitel „Firnisse“ erwähnten keinen Zweifel über der Natur der Hauptbestandteile des van Eyckschen Bindemittels mehr zu. Es ist ferner noch nicht genügend darauf hingewiesen worden, daß die Erfindung der van Eyck kaum als Zufallserfindung zu nehmen ist, da sie gerade im Norden und nicht in Italien gemacht wurde, wo der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der rasche Wechsel der Temperaturen die Erfindung eines Farbenbindemittels begünstigte, das die alte Tempera an Wetterfestigkeit und Dauerhaftigkeit übertraf und rascher trocknete als die seit alten Zeiten in der Anstreicherei und Bannermalerei verwendete Ölfarbe. So fanden denn, wie Vasari sich ausdrückt, die van Eyck, was in ihrem Lande lange und vergeblich gesucht wurde.

Ihre Malweise läßt auf die Anwendung eines Verdünnungsmittels schließen. Es besteht kein Hindernis, als solches das Terpentinöl anzunehmen, dessen Gewinnung seit dem 8. Jahrh. durch Markus Gräcus allgemein bekannt war.

Eine Reihe von Auslegern des Vasari wie Merimée, Merrifield, Hendrie, Mottez, Eastlake, Dalbon, Frz. von Reber u. a. zogen aus den Texten bei Vasari ebenfalls den Schluß, daß die Erfindung der van Eyck in Anwendung eines bei gew. Temperatur relativ rasch trocknenden Öllackes als Farbenbindemittel bestanden habe.

Abweichend hiervon nimmt E. Berger an, daß die van Eyck die ersten gewesen seien, welche mit einer Öl-Eiemulsion arbeiteten und mittels derselben die erwähnten besonderen Effekte erzielten. Diese Annahme steht im Widerspruche mit der Tatsache, daß alle Eiölemulsionen matt auftrocknen, also des Schlußfirnisses bedürfen und ebenfalls im Widerspruche mit der so bestimmten gegenteiligen Angabe des Vasari.

Das Rätsel der van Eyck-Technik kann, wie oben erwähnt, weder durch Quellenforschung allein, noch durch die Malprobe exakt gelöst werden, sondern nur durch chemische Untersuchung der betr. Objekte selbst. Sobald die oben erwähnten Methoden der mikroskopischen Untersuchung von alten Gemälden die nötige Durchbildung erlangt haben, kann man ungescheut an diese Kleinodien mittelalterlicher Tafelmalerei herantreten, um das alte Rätsel derselben endgültig zu lösen. Hierzu sind indessen umfassende Vorarbeiten nötig. Es wird dann auch möglich sein, über die Malweisen der Nachfolger der van Eyck in Holland, Deutschland und Italien Aufschluß zu erhalten bezw. ganz allgemein auf dem Gebiete der Bilderforschung einen bedeutenden Schritt nach der Richtung der Wiederauffindung jener alten Techniken zu tun, welche die so überraschende Haltbarkeit der mittelalterlichen Tafelbilder bedingten. Der hieraus ersprießende Nutzen für die moderne Maltechnik ist klar ersichtlich.

Die mit wenigen Ausnahmen treffliche Erhaltung der auf uns gekommenen Bilder der van Eyck läßt schließen, daß das Ölharzbindemittel die größte Gewähr für Haltbarkeit auf Dauer gibt. Dies ist wohl auch im Prinzipe der Fall. Es muß indessen nochmals betont werden, daß das Material hier allein nur dann die Haltbarkeit voll verbürgt, wenn Fehler in der Anwendung vermieden werden. Diesbezüglich sind die Originaltafeln der van Eyck in Berlin lehrreich. Sie weisen nicht ausnahmslos gleich guten Erhaltungszustand auf. So ist jene der singenden Engel prachtvoll erhalten und zeigt kaum nennenswerte Sprungbildungen. Dagegen sind sämtliche Grisaillen von einem Netzwerk annähernd quadratischer, für Bleiweiß auf Holz charakteristischer Sprünge bedeckt. Diese Erscheinung gehört keineswegs zu den außergewöhnlichen und beweist nur, daß sie auch bei sorgfältigster Behandlung auf die Dauer nicht zu vermeiden ist. Dagegen zeigt der braune Mantel der heil. Cäcilia millimeterbreite und 5 bis 6 cm lange klaffende Risse, die offenbar durch starkes Schwinden der betreffenden Farbschicht entstanden sind. Wenn hier keine zufällige und nachträgliche Beschädigung durch äußere Einflüsse, wie starke Hitze usw. vorliegt, so könnte man diese Erscheinung nur mit der Annahme der unrichtigen technischen Behandlung dieser Stelle erklären. Man kommt auf die Vermutung, daß hier Asphalt angewendet wurde, der im Laufe der Zeit abstarb und einschrumpfte, so daß die Risse entstanden.

Die folgenden Betrachtungen über das Einschlagen und Nachdunkeln von Ölfarben gehen von dem allgemeinen Gesichtspunkt aus, daß Ölfarben Gemische von Farbstoffen mit öligen Bindemitteln sind und daß man sich in jedem einzelnen Falle des Eintretens dieser Erscheinungen zu fragen hat, ob sie von den ersteren oder den letzteren verursacht sein können und ferner, ob chemische oder physikalische Vorgänge die Ursache davon sind. Im allgemeinen darf gesagt werden, daß in den meisten Fällen unrichtige Anwendung der Binde- und Bedeckungsmittel bezüglich des Ortes, der Zeit und der Art des Auftrages allein die zu besprechenden Erscheinungen hervorrufen kann. In wenigen Fällen wirken fehlerhafte Zusammensetzung der Bindemittelgemische, in vereinzelten die Beschaffenheit der Pigmente bezw. Grundierungen ursächlich.

Das Einschlagen der Ölfarben.

Das Einschlagen der Ölfarben beim Auftrocknen besteht in dem Mattwerden der ursprünglich glänzenden Farben und den dadurch stattfindenden Tonveränderungen. Man unterscheidet Einschlagen beim ersten Farbenauftrag auf den Malgrund (der Untermalung) und Einschlagen der Übermalungen. Die Ursache ist in beiden Fällen die teilweise Trennung des Bindemittels von den Farbstoffen, wodurch diese nicht mehr ausschließlich durch das optische Medium Öl hindurch gesehen werden, sondern hauptsächlich durch Luft hindurch und so fast in derselben Weise stumpf und matt erscheinen wie in Pulverform.

Diese Erscheinung tritt auf, wenn das noch flüssige, oder noch nicht ganz ausgetrocknete Bindemittel Gelegenheit hat, sich in die Unterlage der Farbe hineinzuziehen. Dies kann naturgemäß nur bei porösem Untergrunde stattfinden. Auf Glas, Metallen usw. und nicht saugendem Ölgrunde schlägt keine richtig hergestellte Künstlerölfarbe ein, also eine solche, die nicht etwa außerordentlich viel Terpentinöl und Wachs enthält[1]). Auf Kreidegrund, Halbkreidegrund usw. tritt also das Einschlagen stärker auf als auf Ölgrund. Richtig grundierte Holztafeln lassen die Farbe weniger einschlagen als Leinwande. Die Stärke des Einschlagens ist ferner abhängig vom Farbmaterial und zwar:

1. Von der Menge des Bindemittels in der Farbe. 2. Von seiner Zusammensetzung. 3. Von der Konsistenz der Farbe. 4. Von ihrer Trockenzeit.

Da bekanntlich die verschiedenen Farbstoffe verschieden viel Öl beanspruchen, um gebrauchsfähige Ölfarben zu liefern, so schlagen diejenigen Ölfarben relativ stark ein, deren Pigmente wenig Öl erfordern und umgekehrt. Die gegenteilige Anschauung, daß die Farbstoffe in keiner ursächlichen Beziehung zum Einschlagen stehen, ist unzutreffend. Da ferner manche bunte Farbstoffe beim Anreiben mit Öl ihre Tonwerte wenig, andere stark verändern, so wird bei ersteren die mit dem Einschlagen verbundene Tonveränderung weniger bemerkbar sein als bei letzteren. Bei Deckfarben ist sie weniger stark als bei Lasurfarben. Die Stärke des Einschlagens ist ferner von dem spezifischen Gewichte der Farbstoffe und damit der Größe ihrer Adhäsion an das Bindemittel abhängig.

Bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften des Bindemittels ist zu erwähnen, daß langsam trocknende Ölfarben stärker einschlagen können als rasch trocknende. Außerdem schlagen stark wachshaltige Farben scheinbar stärker ein als reine Ölfarben und Ölharzfarben, da nach dem Einsaugen des Öles das bei den Farben verbleibende Wachs die Farben matter macht, als sie im nassen Zustande sind. Endlich wird ein dickes Bindemittel weniger einschlagen als ein dünnes. Daher schlagen stark mit Terpentinöl versetzte Farben am stärksten ein, da hier das verdünnte Öl am leichtesten nach unten abzieht und außerdem auch ein Teil des Terpentinöles verdunstet.

Auf gleichem Malgrunde schlagen daher wenig Wachs enthaltende, nicht zu stark mit ätherischen Ölen verdünnte Ölfarben relativ wenig, aber doch mehr ein als reine Ölfarbe, Harzölfarben bezw. Harzfarben von gleicher Konsistenz.

Die hier erörterten Verhältnisse beziehen sich zunächst auf das Einschlagen von Untermalungen, d. h. der direkt auf dem Mal-

[1]) Der Umstand, daß das Einschlagen oft erst geraume Zeit nach dem Auftrocknen der obersten Ölschichte eintritt, läßt einfaches Aufsaugen des Bindemittels der oberen Schichte durch die untere nicht als alleinige Ursache des Einschlagens erscheinen. Es kann in solchen Fällen das Auftreten von sogen. festen Lösungen ursächlich wirken, ähnlich jenen Vorgängen, wobei galvanische Metallüberzüge nach einiger Zeit in das Metall versinken, das sie bedeckten. Diese Erklärung gilt nur für das Einschlagen von Übermalungen und von Untermalungen auf Ölgrund.

grunde sitzenden Farbschichte. Bekanntlich findet das Einschlagen aber fast ebenso häufig bei Übermalungen statt. Diese Erscheinung tritt immer dann auf, wenn auf eine noch nicht vollkommen ausgetrocknete magere Untermalung mit fetterer Ölfarbe gemalt wird und beruht nach Voß und Buchner darauf, daß die untere nicht ganz trockene und nicht mit Öl gesättigte bezw. bei dem teilweisen Trockenprozesse porös gewordene Farbe das Öl der oberen bis zur Sättigung an sich zieht. Es wirkt also hier die Untermalung als saugender Grund.

Aus dem obigen geht hervor, wie diese für den Ölmaler allerdings unangenehme, aber die Haltbarkeit der Bilder im allgemeinen nicht ernstlich gefährdende Erscheinung auf das geringste Maß beschränkt werden kann; nämlich durch Anwendung von nicht stark saugenden Malgründen, Vermeidung zu starker Verdünnung der Farbe der Untermalung, Trocknenlassen der Untermalung, Vermeidung des Aufsetzens von fetter Farbe auf zu magere und endlich durch Verkürzung der Trockenzeiten der Farbe durch Harzzusätze oder Ölfirnisse. Es ist jedoch nicht zu verkennen, daß der Maler im Interesse der rein künstlerischen Seite der Technik des Ölmalens das Einschlagen nie ganz wird vermeiden können.

Eingeschlagene Bildstellen werden gewöhnlich durch sparsame Anwendung von sogen. Retuschierfirnissen „herausgeholt“, d. h. mit der Umgebung optisch zusammengestimmt. Hierbei sind weingeistige Firnisse wie Söhnée Frères zu vermeiden, da sie spröde sind und Feuchtigkeit in das Bild bringen. Man wendet besser Essenzfirnisse (Mastix) oder nicht vergilbende Kopaivaöle in sehr sparsamer Weise an.

Bezüglich der oft aufgeworfenen Frage der Schädlichkeit des Einschlagens der Ölfarben auf den Bestand der Bilder sei darauf verwiesen, daß, wie im 28. Kapitel: die Methode der Lackiererei erwähnt wurde, diese Erscheinung bei sämtlichen Schichten ein und derselben Lackarbeit mit Ausnahme der Schlußlackierung absichtlich hervorgerufen wird, indem sowohl die Grundierung als auch Schleifgrund, Farbenaufträge und Vorlackierungen möglichst im gleichen Grade mager aufgetragen werden, so daß alle nach dem Trocknen matt erscheinen. Die in mehreren Schichten darüber gesetzte Lackierung durchdringt und festigt dann die nächsten Schichten und gibt diesen und dem Schlußlacke genügend Haftfestigkeit. Diese Verhältnisse können mit Ausnahme des Vorgehens beim Schlußlackieren mit nicht prinzipiellen Modifikationen auch auf die Tafelmalerei übertragen werden. Bekanntlich rechnet man in allen Maltechniken mit Ausnahme der Ölmalerei mit der Änderung der Tonwerte der Farben beim Auftrocknen. Die in der Ölmalerei allerdings unangenehme Erscheinung der Fleckenbildung durch stellenweises Einschlagen bringt keine so nachteiligen Folgen für den Bestand der Kunstwerke als die pastose Malweise in der modernen Anwendung. Übrigens besteht jetzt auch in der Ölmalerei schon die Tendenz des Mattmalens. Gefährlich für die Haltbarkeit der Bilder wird diese Technik erst dann, wenn sich, wie in den extremen neo-

impressionistischen Darstellungen, die zu reichliche Anwendung sehr pastoser Farben mit viel zu wenig Bindemittel auf saugendem Malgrunde über die ganze Bildfläche erstreckt. Es wurden wiederholt derartige neue Bilder beobachtet, von welchen schon in der Ausstellung die Farbe abfiel.

Das Vergilben und Nachdunkeln der Ölfarben.

Diese bei Anstrichen und Ölfarben häufig beobachteten Erscheinungen haben verschiedene Ursachen und treten meist von einander getrennt auf. Das Vergilben rührt von den verwendeten Ölen bezw. Harzen her und kann vorübergehend oder dauernd bezw. progressiv sein. Das Vergilben, welches Leinöl beim Trocknen im Dunkeln zeigt, wurde schon erwähnt. Es verschwindet bei Belichtung. Das allmähliche progressive Vergilben (Nachdunkeln) des Öles zeigen, wie schon angeführt, alle trocknenden Öle im Laufe der Zeit und im Lichte infolge des Einflusses des Sauerstoffes der Luft. Mit der Bildung des Linoxyns hört nämlich der natürliche Umwandlungs- und Verharzungsprozeß dieser Öle nicht auf, sondern schreitet allmählich und langsam unter Anreicherung ihres Kohlenstoffgehaltes weiter. Hierdurch entsteht u. a. die Altersfarbe, der Gallerieton der Ölbilder. Hiermit ist nicht zu verwechseln das Trübwerden der Ölschichte durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Die zweite Ursache des Vergilbens von alten Ölbildern liegt in den verwendeten Bilderfirnissen und Harzlacken. Bekanntlich erscheinen diese nach Abnahme des „Firnisses" relativ frisch und klar in der Farbe, ein Beweis, daß die betreffenden Harzschichten im Lichte innerhalb der gleichen Zeit stärker gilbten als die Ölfarbenschichte. In der Tat dunkeln manche Harze, wie Mastix usw., schneller nach als richtig hergestellte Ölfarbe, d. h. solche, die gerade so viel Öl enthält, als das Pigment zu binden vermag. Auf das rasche Vergilben der Gurjunbalsame und ihrer Öle wurde wiederholt aufmerksam gemacht.

Kommt hierzu noch die Einwirkung des anhaftenden Staubes und Schmutzes, so entsteht im Laufe der Zeit ein allgemeines Vergilben oder Bräunen aller Töne auf einem alten Bilde, der sogen. Gallerieton, die Patina. Es ist übrigens zu bemerken, daß dieser manchmal durch Asphaltlasuren künstlich hervorgebracht wird und bei gut gepflegten Bildern nicht in störender Weise auftreten kann.

Das stellenweise Nachdunkeln ist dagegen eine Erscheinung, welche auch bei neuen Bildern in der Veränderung einzelner Farbtöne nach der Tiefe zu sich kundgibt. Es ist meist durch fehlerhafte Herstellung der Bilder hervorgerufen. Reichliche Verwendung stark bleihaltiger dunkler Sikkative (Siccativ de Courtrai) an einzelnen Bildstellen, oder von Asphalt, Casseler Braun, Kölner Umbra in der Untermalung, also von Farbstoffen, welche die Eigenschaft des Durchschlagens zeigen, bildet die Ursache dieser Erscheinung. Die dunkel gefärbten Lösungen dieser Farbstoffe im Öl diffundieren, solange das Bild naß ist, in kurzer Zeit an die Oberfläche und verdunkeln sie. Hierher gehört auch das Versinken gewisser Pigmente

im Öl, wovon schon Mayerne berichtete, welches zum Nachdunkeln der Mischungen von Pariserblau mit Zinnober, Caput mortuum und Bleiweiß, wie auch zum Ausblauen gewisser grüner Zinnober führt. Diese Vorgänge beruhen, wie schon angedeutet, auf der Trennung der einzelnen Farbstoffe dieser Gemische nach dem spez. Gewichte in der Weise, daß das schwerere Pigment zu Boden sinkt und das leichtere an der Oberfläche bleibt. Ist letzteres das dunklere von beiden, so ergibt sich ein Nachdunkeln der betr. Mischung. Es wurde schon erwähnt, wie dieser Erscheinung vorgebeugt werden kann.

Über das Hartwerden von Ölfarben.

Es kommt häufig vor, daß Tubenölfarben beim Lagern die ursprüngliche Weichheit verlieren, zähe und untraktabel, manchmal sogar steinhart werden. Der gleiche Vorgang kann auch bei Anstrichölfarben, Lackfarben usw. eintreten. Diesen Erscheinungen liegen, soweit bekannt, hauptsächlich zwei Ursachen zugrunde. 1. Der Eintritt chemischer Reaktion zwischen Farbstoff und Bindemittel. 2. Gewisse Eigenschaften von harzigen Zusätzen zum Ölbindemittel und event. Verdünnungsmitteln. Es ist aus dem Kapitel über die Trockenfähigkeit der Pigmente ersichtlich, daß die gut trocknenden und wenig Öl verbrauchenden Farben häufig in chemische Aktion mit dem Bindemittel treten. Unter diesen sind es besonders die Oxyde des Bleies, welche sich mit den Ölen unter bestimmten Bedingungen sehr rasch verbinden. Von der Mennige ist bekannt, daß sie mit wenig Leinöl angerieben eine bald erhärtende Masse bildet, die sogar als Kitt verwendet wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist wie schon erwähnt, die Bildung von sog. Bleipflastern oder Bleiseifen der Fettsäuren der trocknenden Öle, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Ähnlich wie Mennige reagieren Bleiglätte, Massikot und auch Bleiweiß, wenn auch nicht mit gleicher Intensität und Schnelligkeit. Chromgelb zeigt dagegen als relativ stabile salzartige Verbindung diese Eigenschaft nicht immer. Andererseits tritt sie bei Zinkweiß häufig auf. Diese Erscheinung zeigen also im allgemeinen jene Farbstoffe, welche reaktionsfähige Oxyde sind. Chemisch wenig aktive oder inaktive Oxyde, wie die roten Eisenfarben und die Chromoxydgrüne werden dagegen im allgemeinen im Öle nicht hart; ebensowenig indifferente salzartige Pigmente. Der Grad der Erhärtung ist außer vom Pigmente auch von der Beschaffenheit des Öles bezw. Bindemittelgemisches abhängig. Viel freie Säuren enthaltende Öle zeigen die Erscheinung stärker als neutrale, da hier die Bildung der Seifen sehr erleichtert ist. Bekanntlich verwendet man in der Kunstmalerei fast nur mit Soda von Säuren befreite Öle. Bei Anstrichfarben kann jedoch das rasche Dick- und Stockigwerden bezw. Erhärten der Farbe sehr häufig nur durch einen hohen Gehalt der Öle an freien Säuren hervorgerufen sein. Bei Lackfarben kommt als ursächlich häufig die Beschaffenheit der betr. Harze in Betracht. Billige mit Kolophonium hergestellte Lacke, aber auch manche Kopallacke werden rasch stockig,

indem die freien Harzsäuren sich mit oxydischen Pigmenten zu Harzseifen chemisch verbinden.

Neben diesen leicht erklärbaren Erscheinungen treten jedoch nicht nur bei Anstrich-, sondern auch besonders bei Tubenölfarben beim Lagern Erhärtungserscheinungen auf, die noch nicht erklärt sind.

So ist z. B. bekannt, daß Zinnober, Krapplack, Ultramarin, Caput mortuum im Laufe der Zeit stockig bis steinhart werden können (A. W. Keim). Unter der Voraussetzung, daß hier fremde Beimengungen ausgeschlossen sind, lassen sich diese Vorgänge schwer erklären. Eine chemische Aktion des Zinnobers mit den Bestandteilen des Bindemittels erscheint ausgeschlossen. Beim Ultramarin wäre dieses eher anzunehmen, dagegen bei einem Caput mortuum kaum erklärlich. Die Krapplacke könnten durch Wasserabgabe allerdings fest werden, doch sind Untersuchungen hierüber noch nicht angestellt. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind daher noch aufzuklären. Daß die Beschaffenheit des Bindemittelgemisches hier viel Einfluß ausübt, geht aus dem Umstande hervor, daß z. B. oft ein Krapplack, Chromgelb, Ultramarin usw. der einen Künstlerfarbenfabrik das Lagern verträgt, während die andere dasselbe Pigment enthaltende Farbe bald hart wird. Dem Hartwerden der Künstlerölfarben begegnet man u. a. durch Zusatz von Wachs und Kieselgur usw.

Die zweite Art des Hartwerdens von Ölfarben ist verursacht durch die allmählich stattfindende Ausscheidung von Harzen bei gewissen Harzölfarben, welche ein Verdünnungsmittel enthalten, das das erstere aus ihren Lösungen ausfällt. Diese Erscheinung wurde u. a. bei den Ludwigschen Petroleumfarben beobachtet, worin das Steinöl als Fällungsmittel des Bernsteinlackes wirkt. Das abgeschiedene Harz mengt sich dann mit dem Farbstoff zu einer sulzigen Masse, über der sich das Ölbindemittel ansammelt. Manchmal werden sich auch beide Ursachen kombinieren, oder es verursacht der Farbstoff selbst die Ausfällung des Harzes.

Bezüglich des Grades des Hartwerdens bestehen bei den Ölfarben Unterschiede je nach seinen Ursachen. Die Harzölfarben, die durch Abscheidung des Harzes hart werden, sind meist nur eingedickt und untracktabel; Farben, bei welchen der erwähnte chemische Vorgang eintrat können dagegen steinhart werden wie Mennige usw. Farbstoffe, die viel Öl verlangen sind diesem gegenüber meist indifferent und bleiben daher weich.

Der Übelstand des Hartwerdens der Tubenölfarben kann nur durch möglichst individuelle Behandlung der einzelnen hier in Betracht kommenden Pigmente behoben werden.

Es ist hier noch auf eine andere Erscheinung hinzuweisen, die hauptsächlich bei Bleiweiß, auch wohl Neapelgelb, also Bleifarben in Tuben auftritt: das oberflächliche Grauwerden. Sie ist offenbar durch das Metall der Tuben hervorgerufen; denn die Erscheinung tritt nur an der Berührungsfläche des Farbstranges mit dem Zinn und nicht im Innern der Farbe auf; außerdem zeigt sich in solchen Fällen stets das Metall angegriffen. Der hier stattfindende chemische Vorgang ist wohl nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um Reduktion

des Bleiweiß zu Bleisuboxyd, oder Metall infolge eines galvanischen Prozesses, der sehr wahrscheinlich durch Feuchtigkeit und Gehalt des Bleiweiß an Bleizucker eingeleitet wird. Bekanntlich kommt heutzutage fast alles Bleiweiß in feuchtem Zustande zur Verarbeitung auf Ölfarbe. Die vorhandenen geringen Mengen von Wasser genügen, um den erwähnten Prozeß einzuleiten. Möglicherweise könnte es sich hier auch um beginnende Zinnpest[1]) handeln.

Chemische Analyse der Ölfarben.

Es können die Bestandteile des Bindemittels, die Farbstoffe, oder beide zur Untersuchung gelangen. Um das Bindemittel zu analysieren extrahiert man zunächst die Farbe mit Äther oder Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei Wachs enthaltenden Farben besser in der Wärme, läßt absetzen und trennt durch Filtrieren. Das Absetzen dauert um so länger, je feiner der Farbstoff verteilt ist, je mehr er sich dem kolloidalen Zustande nähert und je verschiedenartig die Zusammensetzung des Bindemittels ist. Stark wachshaltige Farben setzen sich sehr langsam, reine Ölfarben rasch ab.

Technische Ölfarben enthalten als Bindemittel meist Öllacke. Es kommen also hier die Methoden der Trennung von Harzen und fetten Ölen in Anwendung. Bei Glanz- und Emailfarben werden meist Stand- oder Dicköle verwendet. Diese erkennt man u. a. an der fehlenden Hexabromidzahl. Die Bindemittel der Künstlerölfarben sind je nach dem Prinzipe, nach dem sie hergestellt sind, entweder Gemische von Mohnöl oder Leinöl mit Kopal- oder Bernsteinlack, Kopaivabalsam oder dessen Öl mit Terpentinöl, oder Gemenge von Lein- und Mohnöl mit Wachs event. Paraffin oder Ceresin; mitunter unter Beigabe von Kopaivaölen oder aber im wesentlichen reines Mohn- oder Leinöl oder Gemische beider mit Zusätzen von Dicköl und in einigen Fällen geringer Mengen von Ölemulsionen bezw. fettsaurer Tonerde. Es ist verständlich, daß die Analyse solch komplizierter Gemenge schwierig und nicht immer exakt durchführbar ist. So kann es vorkommen, daß bei der Trennung einzelner Bestandteile durch Fällung geringe oder größere Mengen eines zweiten mitgefällt werden usw. Man sucht daher die Genauigkeit der Analyse durch Bestimmung der analytischen Konstanten, wie Säurezahl, Verseifungszahl, Bestimmung des unverseifbaren Anteiles zu kontrollieren bezw. zu erhöhen. (Vgl. die diesbezüglichen Arbeiten von Gg. Buchner).

[1]) Unter Zinnpest versteht man eine schon im Altertume bekannte an alten Zinngegenständen manchmal auftretende Erscheinung dunkelgrauer Flecken und Auswachsungen. An diesen Stellen ist das Metall brüchig und zerreiblich geworden. Es entstehen hier nach einiger Zeit Löcher. Dieser Vorgang ist ein rein physikalischer, wobei das Zinn bei einer bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) sein Volumen vergrößert, dadurch amorph wird und alle bisherige Festigkeit verliert. Ähnliche mit Änderung der physikalischen Eigenschaften des betr. Stoffes verbundene und bei einer bestimmten Temperatur auftretende Umwandlungen kommen bei Malmaterialien wiederholt vor. Vgl. das Gelbwerden des Jodquecksilbers. Vielleicht gehört auch das Schwarzwerden des Zinnobers hierher.

Bei Anwesenheit von Dickölen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß sie andere Löslichkeit und Reaktionen besitzen als die trocknenden Öle, aus welchen sie hergestellt sind.

Bei der quantitativen Analyse der aus den Ölfarben isolierten Farbstoffe hat man zu beachten, daß sie, obwohl anscheinend rein, beträchtliche Anteile des Bindemittels in Form von unlöslichen fettsauren oder harzsauren Salzen enthalten können, die entfernt werden müssen, ehe die quantitative Analyse beginnen kann. (Vgl. Bleiverseifung, Zinkverseifung.) Andererseits enthalten die Bindemittelgemische vielfach anorganische lösliche aus den Farbstoffen stammende Bestandteile in Form von Linoleaten und Resinaten. Es ist ferner nicht allgemein bekannt, daß Farbstoffe wie Englischrot, Caput mortuum, fast alle gebrannten Ocker, nicht aber die ungebrannten, Indischrot usw., also rote Eisenfarben, je nach Beschaffenheit, Feinheit der Mahlung und Art des Bindemittels von letzterem angegriffen werden. Die aus solchen Farben isolierten Bindemittelgemische sind tiefgelb bis braunrot oder auch grünlichbraun gefärbt. Sie enthalten also Eisen in gelöster oder kolloidaler Form. Derartige Farbstoffe sind also nicht absolut ölecht und können stellenweises Nachdunkeln verursachen.

Wünscht man nur das Pigment einer Ölfarbe qualitativ zu analysieren, so entfernt man das Bindemittel durch nochmaliges Absaugen auf porösem Ton (unglasierte Fayenceteller) und wäscht mit Äther nach, bis der Farbstoff nach dem Trocknen pulverförmig erscheint. Sind die Farbstoffe in Mineralsäuren löslich, so kann man, wie z. B. bei Bleiweiß, Zinkweiß usw., die Ölfarbe mit rauchender Salpetersäure bis zur Zerstörung des Bindemittels erhitzen — (nur von Chemikern ausführbar) — und mit der verdünnten Lösung die qualitative Analyse des Farbstoffes vornehmen. Beimengungen wie Spat bleiben hierbei ungelöst.

31. Kapitel.

Bilderlacke (Gemäldefirnisse, Überzugslacke), Retuschierfirnisse, Sikkative, Malmittel und Malbutter.

Die in der Kunstmalerei verwendeten Bilderlacke, meist Gemäldefirnisse genannt, werden fast ausschließlich in der Ölmalerei, ausnahmsweise in besonderer Qualität (Spritlacke), als Aquarellfirnisse angewandt. Die „Firnisse“, richtig Überzugslacke für Ölmalerei, haben doppelten Zweck, nämlich die Gemälde zu schützen und ihre optische Wirkung zu erhalten. Jedes trocken gewordene Ölbild hat eine optisch nicht gleichmäßige Oberfläche, da die einen Partien stark, die anderen weniger stark eingeschlagen sind. Diese optische Störung wird durch das „Firnissen“ behoben. Man firnißt nach Pettenkofer nicht, um dem Bilde einen glänzenden Überzug von bestimmter Dicke zu geben, der etwa optisch wie Einglasung wirken würde, sondern nur, um die Kontinuität des Bindemittels der Farben wieder herzustellen, die an den eingeschlagenen Stellen nicht vorhanden war.

Der „Firnis“ soll also das Bindemittel da ersetzen, wo es durch Einschlagen nicht in genügendem Maße verblieb. Hieraus ergibt sich, daß man nur in sehr dünnem Auftrage firnissen soll und zugleich, daß man eine Stelle ev. mehrmals übergehen darf. Der Schutz, den die „Firnisse“ den Ölbildern verleihen, besteht darin, daß sie die schädlichen Einwirkungen der Atmosphärilien, der Beschmutzung usw. aushalten bezw. abhalten. Wenn sie unter denselben derart gelitten haben, daß die Erscheinung des Bildes nicht mehr die ursprüngliche ist, so ist es Zeit, sie zu entfernen. Es ist ein oft vorkommender Irrtum, zu glauben, Bilderfirnisse müßten ewige Dauer haben; wäre dies richtig, dann würde u. a. auch die durch die Luftfeuchtigkeit verursachte unvermeidliche Trübung, der eingewachsene Schmutz usw. von gleicher Dauer sein, mit anderen Worten, ein mit einem derartigen Firnisse versehenes Bild wäre nach 50 bis 100 Jahren nicht mehr reparierbar. Es gehört geradezu zu den Funktionen eines zweckentsprechenden Gemäldefirnisses, relativ leicht zerstörbar und ferner leicht abnehmbar zu sein, denn nur dadurch gewährt er den Vorteil, daß das betr. Gemälde durch diese Abnahme und durch Neufirnissen beliebig oft in neuer Farbenfrische erstehen kann. Es ist also ersichtlich, welch beträchtlicher Unterschied zwischen den an einen Kutschenlack und an einen Bilderlack zu stellenden Anforderungen besteht. Ersterer ist selbst Zweck, letzterer Mittel zum Zwecke. Es muß ferner auch ein prinzipieller Unterschied in der chemischen Zusammensetzung beider Lackarten sein. Kutschenlacke sind Öllacke, also Lösungen von Bernsteinkolophon usw. in Öl. Bilderüberzugslacke dürfen niemals Öllacke sein, da sie sonst nicht, oder nur unter Gefährdung des Bildes abnehmbar wären, weil sie im wesentlichen aus demselben Stoffe bestehen wie das Bindemittel der Ölfarben, nämlich Öl. Zu ihrer Entfernung müßte man also Mittel anwenden, welche Trockenöle auflösen und würde hierbei naturgemäß dem Bilde selbst Schaden beibringen.

Bilderüberzugslacke können daher nur Lösungen von Harzen in anderen als trocknenden fetten Ölen sein, nämlich in ätherischen, wie Terpentinöl. Sie sind also sogen. Essenzlacke. Die hier verwendbaren Harze sind weiche oder mittelharte Solidharze (natürliche Esterharze). Die Gemäldefirnisse müssen außerdem möglichst farblos sein, um keine unerwünschte Tonveränderung auf dem Bilde hervorzurufen. Außerdem sollen sie im Lichte möglichst wenig nachdunkeln. Doch ist die Forderung des Nichtvergilbens der Harzfirnisse nicht durchwegs erfüllbar bezw. nicht strenge aufrecht zu erhalten, wenn man die der Abnehmbarkeit nicht fallen läßt. Als Materialien für Bilderüberzugslacke kommen heutzutage fast nur die besseren Sorten des levantinischen oder Chiosmastix in Verwendung. Der im J. 1828 von Lucanus als Bilderüberzugslack in Vorschlag gebrachte. Dammarlack ist wegen des schon erwähnten raschen Blauanlaufens nicht empfehlenswert (Frimmel). Um dem Mastixfirnis die Sprödigkeit zu nehmen, werden häufig Zusätze von Terpentinen gemacht, was nach Ludwig wegen der Gefahr des Klebrigwerdens nicht zu empfehlen ist. Raupp setzt zu gleichem Zwecke Kopaivabalsam zu.

Doch trocknet dieser, wie schon erwähnt, spröde auf und es ist zu beachten, echten Kopaivabalsam und nicht den stark vergilbenden Gurjunbalsam zu verwenden; besser wendet man jedoch zu diesem Zwecke Kopaivaöl an.

Die relative Haltbarkeit eines Gemäldeüberzuglackes hängt u. a. wesentlich von der Zeit seines Auftrages ab. Solange die Bildfläche nicht durch Beendigung des Trockenprozesses zur Ruhe gekommen ist, besteht die Gefahr des Reißens der Firnisschichte, da diese viel rascher austrocknet als die darunter liegende Ölfarbenschichte und ihre Bewegungen dann nicht mehr mitmachen kann. Bei sehr pastoser Malweise ist diese Gefahr naturgemäß größer als bei dünnem Auftrage. Für solche Bilder besteht in der Anwendung des Firnisses geradezu eine Gefahr, oder er erfüllt wenigstens seinen Zweck nicht in sinngemäßer Weise, indem er sich in die tiefen Furchen der pastosen Malerei in dicker Schichte absetzt und die erhabenen Stellen nicht genügend bedeckt und so teils nicht genügenden Schutz gewährt, teils in überflüssiger Menge zum Auftrage kommt. An letzteren treten Spannungen auf, die Riß- und Sprungbildungen im Gefolge haben müssen. Wir haben hier wieder ein Argument gegen allzu pastose Malweise. Vor zu frühem Firnissen der Bilder warnte schon Cennino; H. Ludwig und Raupp empfehlen Ölbilder erst ein Jahr nach Vollendung mit dem Firnis zu versehen, ein Rat, dessen Befolgung vielen Künstlern schwer wird. Als provisorischer Firnis dient meist Eiklar; doch ist die Anwendung dieser wasserhaltigen und spröde auftrocknenden Substanz auch deshalb nicht zu empfehlen, weil ihre Entfernung nicht immer vollständig gelingt.

Während die Verwendung von Öllacken als Schlußfirnisse aus den erwähnten Gründen ausgeschlossen ist, können sie, wie schon erwähnt, beim Malen selbst gute Dienste leisten (vgl. Harzölmalerei).

Die Retuschierfirnisse werden in der Ölmalerei zum Herausholen eingeschlagener Stellen verwendet. Sie sind zurzeit noch meist Spritlacke, also Lösungen von Sandarak, Schellack usw. in Weingeist, die zur Verdeckung des Geruches mit Lavendelöl usw. versetzt sind. Hierher gehört u. a. der französische Aquarellfirnis Söhnée Frères, eine Lösung von Dammar in Weingeist, die mit Rosmarin- oder Lavendelöl parfümiert ist. Alle diese Firnisse trocknen zu rasch und spröde auf und kondensieren Feuchtigkeit auf dem Bilde. Vor ihrer Anwendung ist zu warnen, da sie die natürliche Bewegung der darunter- und darüberliegenden noch nicht vollkommenen Farbschichten hindern und infolgedessen, sowie infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der so aufeinandergesetzten ungleichartigen Schichten zu Riß- und Sprungbildung Anlaß geben. Ein derartiger Firnis ist nach Ludwig auch der alte Retuschierfirnis von Fernbach, der aus Lösungen von Sandarak, Mastix, Kopaivabalsam, unechtem venetianischem Terpentin, Terpentinöl und Weingeist bestehen soll; eine stattliche Anzahl nicht zusammengehöriger Ingredienzen. Manchmal kommen als Retuschierfirnisse auch Lösungen von Dammar in Terpentinöl mit oder ohne Zusatz von Petroleumdestillaten vor. Viberts Firnis ist nach Ch. Dalbon die Lösung einer hellen Kopalsorte in

fettem Öl und Petroleumdestillaten. Man verwendet zum Retuschieren, falls man es nicht umgehen kann, wie schon bemerkt, am besten Essenzfirnisse in äußerst dünner Schichte und noch besser nicht vergilbende Kopaivaöle in geringer Menge an. Die Zusammensetzung der unter dem Namen „Sikkative“ in der Lackiererei und Anstreicherei verwendeten Öle wurde bereits angegeben. Bei den in der Kunstmalerei gebräuchlichen sogen. Sikkativen unterscheidet man zwei Klassen. 1. Bleisikkative, im wesentlichen identisch mit den gewerblichen Sikkativen, d. h. Lösungen von Bleilinoleat in Terpentinspiritus. Hierher gehört das leichtflüssige Siccativ de Courtrai, das Bleigehalte bis zu 30% aufweist. Es erhöht naturgemäß die Empfindlichkeit der Bilder gegen Schwefelwasserstoff, befördert also das Vergilben bezw. Bräunen und macht die Farben brüchig. Hellere Bleisikkative werden mittels Bleizucker bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Hierher gehören auch einige Sorten von Malbuttern, die dicke Emulsionen von Bleizuckerlösung mit fettem Öl sind. Diese Präparate sind äußerst schädlich, indem der Bleizucker auswächst und Trübung des Bildes, sowie durch Abgabe von Wasser das Blindwerden verursachen kann. Außerdem dunkeln die so behandelten Gemälde in Schwefelwasserstoffatmosphäre ebenfalls stark nach. Besser sind die mit Manganpräparten hergestellten Sikkative. Die zweite Klasse derselben besteht im wesentlichen aus eingedickten fetten Ölen mit Zusätzen von Dammar bezw. Mastix in Terpentinöl. Diese Sikkative sind hell, durchsichtig, dickflüssig und zählen zur Klasse der Öllacke. Sie sind unschädlich — hierher gehören das Siccativ de Haarlem, das Rowney Siccativ und die besseren Sorten von Malbuttern.

32. Kapitel.

Die Malgründe und Grundierungen für Tafelmalerei in Öl.

Unter Malgründen versteht man bei Tafelbildern die festen Unterlagen, auf welche ein Bild gemalt ist, also Holztafeln, Leinwand und Metallflächen, seltener Stein usw. Grundierungen sind die Schichten, welche zwischen Bildfläche und Malgrund gelegt werden. Oft wird das Wort Malgrund im Sinne von Grundierung gebraucht, eine Gepflogenheit, die nur in bezug auf Wandmalereien berechtigt erscheint. Die ältesten für Tafelbilder verwendeten Malgründe sind Holztafeln. Sie bieten mehr Sicherheit gegen mechanische Beschädigung als Leinwand; ihre Anwendung ist jedoch durch die mäßige Größe, in der man Holztafeln herstellen kann, beschränkt. Es kommen fast alle bekannteren Holzarten in Anwendung; doch ist die Auswahl in den verschiedenen Ländern verschieden. Die Italiener des 15. u. 16. Jahrhdts. malten nach Frimmel meist auf Pappelholz, das schon Cennino erwähnt, seltener auf Kastanien-, Oliven-, Ahorn-, Zedern- und Nußbaumholz. Lionardo da Vinci wandte Zypressen-

und Birnbaumholz an. Die Niederländer des 16. Jahrh. bevorzugten Eichenholz, die Deutschen Linde, Rotbuche, seltener Tanne und Fichte. Im allgemeinen sind harte und dichte Hölzer für Tafeln geeigneter als weiche. Das Holz soll in magerem Boden gewachsen und im Winter gefällt sein. Im Mittelalter ging man in der Sorgfalt der Auswahl der Hölzer so weit, daß man den Standort des Baumes für die Verwendbarkeit des Holzes als maßgebend erachtete. Das Holz soll gerade gewachsen sein, wenig Harz und Extraktivstoffe enthalten, keine Äste aufweisen und muß lange gelagert sein, damit kein Schwinden, Reißen und Verziehen eintritt. Nach Church soll es mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Sublimatlösung imprägniert werden, damit Schimmelbildung und Wurmfraß nicht eintreten. Chemisch betrachtet ist Holz Zellulose, welche eine teilweise Umbildung in Holzstoff Lignin erfahren hat. (Vergl. im 16. Kapitel, Aquarellpapiere.)

Die Vorteile der Holztafeln liegen, wie erwähnt, teils in ihrer Festigkeit, wodurch die Bildfläche hinreichenden Schutz gegen Beschädigung von rückwärts erhält, teils in der relativ geringen Volumveränderung derselben bei Temperaturwechsel und in der weitgehenden Unempfindlichkeit der Rückseite derartiger Gemälde gegen Atmosphärilien. Nachteile sind das Werfen größerer Tafeln, das Reißen und Springen und die relativ geringe Größe, bis zu welcher man Holztafeln herstellen kann. Die ältesten Tafeln wurden nach Heraclius, Theophilus und Cennino mit Leinwand überleimt und erst auf diese die Grundierung aufgetragen. Dies geschah, um die Einflüsse der Bewegung des Holzes auf die Bildfläche zu mildern, Sprungbildungen zu verhindern und die Grundierung besser haften zu machen. Dieser Gebrauch kam gegen Ende des 14. Jahrhdts. ab, wahrscheinlich weil man den Grund seiner Einführung und die unbestrittenen Vorteile desselben nicht mehr richtig würdigte.

Grundierte sogen. Leinwand, d. h. Gewebe von ungebleichtem Flachs als alleiniger Malgrund kommt nach Cennino schon in der ersten Hälfte des 14. Jahrhdts. vereinzelt vor und hatte im 16. Jahrh. in Italien die Holztafeln fast völlig verdrängt, dann folgten Deutschland, Frankreich und Spanien und im 17. Jahrh. die Niederlande. In Venedig uud Padua war nach Frimmel feine Leinwand von einfacher Bindung um 1500 ein sehr beliebter Malgrund. Diese kannte auch Dürer. Tizian malte ausschließlich auf sogen. „grobe Leinwand“ bezw. geköperte Hanfgewebe. Die Caracci verwendeten die Leinwandgründe schon in sehr großen Abmessungen. Die Vorteile des Leinwandgrundes sind u. a. Leichtigkeit, Elastizität, das Nichtauftreten von Verwerfungen, falls der Blendrahmen richtig hergestellt ist und die Möglichkeit, Bilder in sehr großen Dimensionen herzustellen. Dem gegenüber stehen sehr beträchtliche Nachteile, wie z. B. die leichte Verletzbarkeit des Bildes von beiden Seiten her durch Stoß und ganz besonders die starke Empfindlichkeit der Leinwand gegen Feuchtigkeit, die naturgemäß von der Rückseite her am stärksten wirkt. Es ist bekannt, daß bei Leinwandbildern der Malgrund vergänglicher ist als die Bild- und Grundierungsschichten.

Bei alten schlecht gehaltenen Leinwandölbildern findet man nicht selten die Leinwand derart zermürbt, daß das Bild, um es zu erhalten, auf neue Leinwand übertragen werden muß (retoilieren). Es ist nachgewiesen, daß an der Rückseite nicht geschützte Leinwandbilder durch Feutigkeit weit mehr leiden als Holzbilder, welch letztere höchstens durch Verbiegen oder Springen bezw. durch den Holzwurm leiden. Pettenkofer und später Gussow beobachteten, daß jene Stellen an Leinwandbildern, die durch rückwärts angeklebte Zettel, Etiketten usw. oder durch Holzleisten geschützt sind, einen weit besseren Erhaltungszustand aufweisen als benachbarte, an denen die Leinwand stets frei lag. Church weist auf einen diesbez. Fehler hin, der bei der zurzeit noch üblichen Präparierung der Leinwande gemacht wird. Sie werden bekanntlich vor dem Grundieren geleimt und zwar mit tierischem Leim. Dadurch ist in die Rückseite solcher Tafeln ein zweiter Schädling eingeführt. der in feuchter Luft zur Schimmelbildung Anlaß gibt und so eine weitere beständige Gefahr für das Bild schafft. Church empfiehlt daher, die Rückseite der geleimten Leiwand mit Sublimat- oder Tanninlösung zu imprägnieren, um so den Leim gegen Feuchtigkeit unempfindlich, d. h. in Wasser unlöslich und der Fäulnis widerstehend zu machen. Zu gleichem Zwecke kann man Bichromatlösung oder Formalin anwenden. Um den immerhin spröden Leim zu vermeiden empfiehlt Church zum Leimen der Leinwand und zur ersten Grundierung eine mit Paraffin versetzte Kollodiumlösung zu verwenden, ein Mittel, welches allerdings gegen Wasser ganz unempfindlich ist und einen Abschluß der Rückseite des Bildes gegen die Luft bildet, aber relativ teuer ist. Das Einlassen der Leinwandbilder mit Trockenölen, Firnissen oder besser mit Kopaivabalsam dient dem gleichen Zwecke und wird seit langer Zeit geübt (Pettenkofer). Neuerdings schlug Ostwald das Belegen der Rückseite mit Stanniol vor. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf Leinwandbilder und das dadurch hervorgerufene Blindwerden der Bildfläche und Vermodern der Leinwand kann in der Tat in wirksamer Weise nur durch Schützen der Rückseite durch Luftabschluß erzielt werden, da die Herstellung einer porösen Bildschichte zum Zwecke des Durchlassens der Feuchtigkeit, also der Durchlüftung des Bildes bei Ölgemälden nicht möglich ist.

Dem Zwecke der Trockenhaltung der Rückseite von Leinwandbildern dient auch die Anwendung eines durch Harzzusätze (venetian. Terpentin) für Feuchtigkeit weniger empfindlich gemachten Kleisters (Büttner). Die erwähnten Nachteile der Leinwand können bei kleineren Tafelbildern durch Anwendung von Holz vermieden werden, wenn man in der Auswahl desselben vorsichtig ist. Gegen das Springen und Verziehen schützt man die Tafeln durch Verschienen von rückwärts oder wohl mit dem gleichen Erfolge durch Aufleimen von Leinwand auf die Vorderseite. In neuerer Zeit wird Holz leider weniger verwendet. Böcklin warnte aus unbekannten Gründen an einer Stelle vor seinem Gebrauch, wogegen Marées es bevorzugte. Auch die Auswahl der Leinwandsorten ist von dem Geschmacke

abhängig. Während wie schon erwähnt, Tizian grobe Leinwande mit starkem Korn wählte, hielt Marées das Verfahren, durch die Textur der Leinwand künstlerische Wirkungen hervorzubringen, mit vollem Rechte für ungeeignet, da hierdurch höchstens für die Darstellung von Leinwand und ähnlichen Geweben eine die Naturwahrheit der betr. Bildstelle fördernde Unterlage geschaffen wäre. Andererseits wäre im allgemeinen gegen die Anwendung eines gekörnten Malgrundes nichts einzuwenden.

Bilderschutz und neue Malgründe.

Faßt man die natürlichen Schädlinge der Ölbilder und die Nachteile der bisher verwendeten Malgründe zusammen, so kommt man zu folgenden Ergebnissen:

Es sind hauptsächlich zwei Schädlichkeiten, die den allmählichen Verfall von Ölbildern herbeiführen. 1. Der Sauerstoff der Luft, welcher die Oxydationsprozesse des Ölbindemittels einleitet und fortführt. 2. Die Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen der Luft, welche der Bildfläche sowohl als den bisherigen Malgründen schaden. Gegen beide kann man das Bild durch entsprechende Maßnahmen schützen, die im möglichsten Abschluß gegen die Luft beruhen. Nach Ostwald sollen die Ölbilder, sobald der Trockenprozeß beendet ist, von vorne durch Glas gegen den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft abgeschlossen und gleichzeitig vor Staub und mechanischer Beschädigung geschützt werden. Der Abschluß von rückwärts ist bei Holztafeln nicht durchaus nötig, wohl aber bei Leinwandbildern. Hier können die von Church bezw. Ostwald vorgeschlagenen Bedeckungsmittel gute Dienste leisten. Es versteht sich von selbst, daß diese Abschließung von beiden Seiten her erst dann erfolgen darf, wenn das Bild vollständig ausgetrocknet und daher zur Ruhe gekommen ist.

Da indessen Holz und ganz besonders Leinwand Malgründe sind, welche durch die Atmosphärilien unter ungünstigen Bedingungen noch rascher zerstört werden können als die Bildschichte, so suchte man frühzeitig widerstandsfähigere Materialien zu verwenden. Gegen Ende des 16. Jahrhunderts wurden daher in Italien, den Niederlanden und Deutschland vereinzelt Kupferplatten verwendet. Im 17. und 18. Jahrhundert gebrauchte man hier und da Zinn. Die Anwendung von Blechen schwer oxydierbarer Metalle als Malgrund ist für Ölbilder im allgemeinen zweckmäßig, da sie den Einflüssen der Witterung gut widerstehen, dem Schwinden und Verbiegen durch diese nicht ausgesetzt sind und die darauf gemalten Bilder von der Rückseite her geschützt sind. Doch können Metallbleche nur in kleineren Dimensionen ohne Gefahr des Verbeulens und Durchbiegens angewendet werden. Vorhandene Deformationen führen hier gewöhnlich zum Abspringen der Bildschichte und können nur schwer entfernt werden. Sodann kommt das Gewicht größerer Metalltafeln sehr in Betracht. Es mag scheinen, man könne bei Metallgrund der Grundierung entbehren und so eine Vereinfachung der Behandlung bei diesem Material erzielen. Dies ist wohl zurzeit noch nicht der

Fall. Es handelt sich auch hier um die Schaffung einer die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Metall- und Bildschichte ausgleichenden Zwischenschichte. Diese kann nur nach den Grundsätzen der gewerblichen Metallackierung richtig hergestellt werden. Den heutigen Künstlern wird die sachgemäße Behandlung von Metallplatten als Malgründe Schwierigkeiten bereiten, da sie diese Grundsätze zumeist nicht kennen. Es müßte daher die Fabrikation hier eingreifen. Aus diesem Grunde wird auch der Vorschlag von Ostwald, das leichte Aluminium zu diesem Zwecke einzuführen, nicht ohne technische Vorstudien praktisch verwertbar sein, nachdem über die günstige Wirkung der bei diesem Metalle vorhandenen Oxydschichte wohl ausreichende Erfahrungen durch Dauerversuche noch nicht vorliegen. Sehr große Metalltafeln würden die Anbringung einer komplizierten und schweren Verspannvorrichtung nicht entbehrlich machen. Es scheint daher richtig, für kleinere Objekte Holztafeln reichlicher als bisher anzuwenden und sich für größere der Leinwand unter den angegebenen Kautelen bezüglich Präparierung und der wirksamen Schützung von rückwärts her zu bedienen. Von älteren Malgründen sind noch zu erwähnen Steinarten, wie Marmor, Serpentin, Gips, Schiefer und als Merkwürdigkeit Spinnengewebe (Frimmel). Pappe, sogen. Malkartons und Papiere gehören als Malgründe für Ölmalerei der neueren Zeit an. Sehr beachtenswert für kleinere und mittelgroße Bilder scheinen die neuerdings aus Papier durch Zusätze und Pressung erhaltenen Mal- und Eisenkartons zu sein, bei welchen Springen nicht eintritt und eine starke Beeinflussung der Bildfläche durch Feuchtigkeit von rückwärts nicht zu befürchten ist. Leider zeigen viele derartige Fabrikate die Erscheinung des Verwerfens bei Temperaturschwankungen in hohem Grade.

Dagegen erscheint ein Vorschlag von Ostwald, künftig als Malgrund Linoleumplatten zu verwenden, sehr beachtenswert. Der hier leitende Gedanke ist folgender: Es wird dasjenige Material als Malgrund für Ölbilder den hier zu stellenden Anforderungen am besten entsprechen, das bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung und den daraus folgenden physikalischen Eigenschaften jenen der Linoxynschichte der Bildfläche am nächsten kommt. Ein solches ist in der Tat das Linoleum, das im wesentlichen nur eine Art von getrocknetem Leinöl mit einem Füllmaterial ist. Sein Verhalten gegen Feuchtigkeit, seine Ausdehnung usw. wird also sehr ähnlich jenem der Bildschichte sein. Es muß daher als besonders aussichtsreich bezeichnet werden, mit diesem Material ausgedehnte praktische Versuche anzustellen. Natürlich muß es in der Weise hergestellt werden, daß es die Vorteile der Unempfindlichkeit gegen Atmosphärilien mit geringem Gewicht verbindet. Es werden daher für größere Bilder vielleicht starre und dicke Platten aus Linoleum weniger empfehlenswert sein als dünne elastische Kartons, die wie Leinwande auf Rahmen gezogen werden können. Sie mit dem nötigen Korn herzustellen, dürfte keine Schwierigkeiten bereiten, ebensowenig die Herstellung der nötigen Versteifung. Indeß werden

derartige Malgründe stets schwerer sein, als gleich große aufgespannte Leinwand.

Grundierungen.

Die allgemeinen Zwecke und Wirkungen der Grundierungen sind zweierlei Art, nämlich technische und malerisch-optische. In ersterer Hinsicht haben sie zunächst die Aufgabe, die natürlichen Einwirkungen der Malgründe auf die Bildschichten abzuschwächen, d. h. hauptsächlich die schädlichen Einflüsse der Bewegung des Holzes, der Leinwand usw. zu vermindern und so das Springen der Bildschichte auf ein Minimum zu reduzieren. Sie haben also einen Übergang der Ausdehnungskoeffizienten der Malgründe zu denen der Bildschichten zu schaffen. Außerdem sollen sie allzugroße Unebenheiten und Ungleichmäßigkeiten der Malgründe ausgleichen und das zu starke Einsaugen des Bindemittels der Farben in den Malgrund verhindern.

In bezug auf die malerische Wirkung der Grundierungen ist zu bemerken, daß sie als weiße bezw. farbige Unterlagen auf die Art der Untermalung und die Farbengebung der weiteren Bildschichten orientierend wirken bezw. in nicht seltenen Fällen sogar eine optische Wirkung ausüben. Da in unserer Zeit die Herstellung der Grundierungen fabrikatorisch betrieben wird und der Künstler daher nur selten Gelegenheit findet, sich über Art der Herstellung der verschiedenen Malgründe und deren Wirkung beim Bemalen ein selbständiges Urteil zu schaffen, so soll hier darauf hingewiesen werden, daß unrichtige Herstellung und Wahl der Grundierungen den Bestand eines Tafelbildes mehr gefährden kann, als die Anwendung einiger nicht ganz haltbarer Farben und daß an dieser Stelle der Künstler selbst am besten und erfolgreichsten eingreifen kann, um die Haltbarkeit seiner Werke zu sichern und den Käufer vor Schaden zu bewahren.

Zur Schaffung sicherer Grundlagen auch für diesen Teil der Herstellung von Tafelbildern muß ebenfalls auf die Jahrhunderte alten Erfahrungen des Lackierergewerbes in bezug auf die Holzlackierung zurückgegriffen werden, welche mit den notwendigen sinngemäßen Änderungen direkt auf die Herstellung von Grundierungen auf Holz tafeln angewendet werden müssen.

Es ist sicher, daß die gute Erhaltung der meisten mittelalterlichen Holztafelbilder in erster Linie auf der Übertragung der bei der Holzlackiererei gemachten Erfahrungen beruht.

Die ältesten Grundierungen auf Holz, welche im Lucca-Manuskripte genannt sind und sich bei Theophillus, Heraclius und Cennino finden, bestehen meist aus nicht einsaugendem Gips- später Kreidegrund mit Leim als Bindemittel. Es wurde schon im Mittelalter ein Unterschied zwischen Gips und Kreide als Malgrund gemacht. Ersterer liefert in Verbindung mit Leim weißere und durch die aufgesetzte Ölfarbe weniger optisch beeinflußbare Gründe als Kreide, die durch das Öl halb transparent wird. Ersterer Art sind auch die Grundierungen für die damals üblichen Gold-

hintergründe und Reliefmuster in Gold, die vor den landschaftlichen Hintergründen in Anwendung waren. Gips war für diese Grundierungen notwendig, weil er allein die plastische Behandlung dieser Hintergründe und besonders einzelner erhabener Bildpartien erlaubte, eine Praxis, die bis zu den van Eyck und bei den übrigen Reliefdarstellungen noch viel später geübt wurde. Später wurde der Gips auch durch Kaseinkitt ersetzt. Um diese Grundierungen für den damals üblichen dünnen Farbenauftrag möglichst nicht einsaugend zu machen, wurden sie nach dem Trocknen und Schleifen noch überleimt.

Seit wann der reine Kreidegrund, d. h. eine Grundierung mit Kreide und wenig Leim vorkommt, scheint nicht bekannt zu sein. Er ist stets mehr oder minder saugend und führte sich erst ein, als der dickere Farbenauftrag begann.

Neben den geleimten Gips- und Kreidegründen für die alte Malerei in Leim- und Eitempera kamen am Ausgange des 15. Jahrhunderts vereinzelt weiße sogen. „Firnisgründe", d. h. Ölgründe in heutiger Ausdrucksweise auf, die z. B. Lionardo i. J. 1462 und später Vasari erwähnt. Ihre erste Anwendung scheint indes mit der Einführung der Ölmalerei für Tafeln durch die van Eyck gleichzeitig zu sein.

Man unterscheidet heutzutage folgende Arten von Grundierungen:

1. Der Kreidegrund, eine magere Grundierung mit Kreide und Leim als alleinigem Bindemittel bezw. mit wenig Öl als Zusatz,
2. Der Halbkreidegrund; zusammengesetzt wie der Kreidegrund, jedoch mit einem Zusatz von Öl.
3. Der Ölgrund enthält meist nur Bleiweiß oder Zinkweiß oder Gemische beider mit Kreide und Öl als Bindemittel.

Die beiden ersten Grundierungen sind einsaugend, d. h. sie nehmen einen Teil des Bindemittels der Farbstoffe auf; die letzte ist nicht einsaugend.

Es ist erklärlich, daß nicht nur zu jeder Art von Malgrund, sondern auch zu jeder Technik der Tafelmalerei eine besondere Art von Grundierung gehört. Glatte Oberfläche derselben läßt die Farben nicht so festhaften als mäßige Rauhigkeit. Auf stark einsaugendem Grunde schlagen Ölfarben stark ein. Bei sehr pastoser Malerei führt dieser zum Abfallen der Farben. Andererseits nimmt, wie schon erwähnt, fetter Grund gewisse Temperafarben nicht an oder läßt sie abblättern. Für Primamalerei ist ein zu stark saugender Grund wegen des zu raschen Trocknens der Farben nicht empfehlenswert, andererseits für Untermalungen erwünscht. Es ist daher sorgfältige Auswahl der Grundierung für jede Technik der Tafelmalerei unerläßliche Bedingung für die gute Erhaltung der Objekte.

Man spricht heutzutage viel von der angeblichen Art der Wirkung der mittelalterlichen weißen Grundierungen auf den Ton der betr. Bilder. Man nahm an, daß die hohe Farbigkeit und Leuchtkraft der Bildwerke des 14., 15. und 16. Jahrh. durch das Durchscheinen der weißen Grundierung zu erklären sei. Mit Recht wies Gussow darauf hin, daß diese Ursache nur in ganz beschränktem Maße

vorhanden sei. Wenn auch die betr. Tafelbilder im allgemeinen dünn gemalt und mit viel Lasuren versehen sind, so decken im allgemeinen die Farben der Bilder dieser Epoche die Malgrundierung vollständig. Es sei nirgends absichtliche Verwendung der optischen Wirkung der Töne derselben zu beobachten wie sie z. B. bei Rubens vorkommt. Gussow ist der Ansicht, daß der weiße Grund die Auswahl der Farben der Palette beeinflußte, die „Palette stimmte“, so daß nur brillantere Farben gewählt wurden. Hierzu dürfte noch die größere Farbenfreudigkeit dieser Epochen gegenüber den späteren kommen. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß der weiße Gipsgrund eine optische Wirkung wenigstens auf die Untermalung ausübte und die Lasurtechnik begünstigte.

Gegen Ende des 16. Jahrh. kommen allgemein Grundierungen in Anwendung, bei welchen man der Kreide usw. bunte Farbstoffe beimischte. Diese „farbigen Grundierungen“, welche meistens Öl als Bindemittel enthalten, wurden nach Vasari mit gelben oder braunen Erdfarben ausgeführt. Später kamen graue (Rubens), dann rote Farben in Anwendung. Am bekanntesten ist die sog. Bolusgrundierung, die schon um die Mitte des 16. Jahrh. in Aufnahme kam und deren Hauptanwendung in das 17. und 18. Jahrh. fällt.

Der Gebrauch der farbigen Grundierungen ist aus der allmählich sich ausbildenden Furcht vor der weißen Tafel und der im Laufe der Zeit eintretenden Vorliebe für gebrochene Töne und daher dem Wunsche, einen allgemeinen dunklere Stimmung gebenden Grundton für die spätere Wirkung des Bildes unterzulegen, entsprungen. In dieser Zeit wurde die optische Wirkung der Grundierung im Bilde selbst tatsächlich mehr oder minder mitbenutzt. Die stumpfere und trübere Wirkung der Ölbilder dieser Periode beruht also in erster Linie auf der damaligen Geschmacksrichtung und erst in zweiter auf der Wirkung der Grundierung auf die Farben der Palette und des Bildes, d. h. auf der Wirkung des trüben Mediums der dünn aufgetragenen Ölfarben auf dem dunklen Grund.

Es ist einleuchtend, daß ein und dieselbe Grundierung nicht für alle Malgründe gleich vorteilhaft anwendbar ist. So ist eine Grundierung, die für Holz hinreichende Haftfestigkeit und Elastizität besitzt, nicht auch für Leinwand anwendbar. Letztere Grundierungen müssen vor allem fest haften und außerdem sehr elastich sein. Die Holzgrundierung kann daher dicker gehalten werden als Leinwandgrundierung. Diese muß dünner und elastischer sein als erstere. Hier scheint die Anwendung verschiedener Bindemittel noch weniger angezeigt als bei Grundierungen auf Holz. Magerer Ölgrund mit vorheriger Tränkung der Leinwand mit Öl kann für Ölgemälde auf Leinwand als zweckmäßig gelten. Mit der Verwendung des Leimes würden auch die schädlichen Einflüsse der Feuchtigkeit auf Leinwandbilder sehr vermehrt werden.

Die qualitative chemische Untersuchung der heutzutage gebräuchlichen Grundierungen auf Leinwand usw. ist sehr einfach. Man betupft die betr. Grundierung mit verdünnter Salzsäure. Tritt hierbei Aufbrausen ein, so ist Kreidegrund vorhanden. Ist dies nicht

der Fall, so liegt Halbkreide- oder Ölgrund vor. In zweifelhaften Fällen erwärmt man ein Stückchen der grundierten Leinwand, Holztafel usw. mit verdünnter Salzsäure. Gibt die erhaltene klare Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum einen weißen Niederschlag, so war auch Gipsgrund vorhanden. Bei dieser Behandlung löst sich die ganze Grundierung allmählich ab und es erscheint die reine Hanffaser. Vermutet man in einer Grundierung Ölbleiweiß, so erwärmt man eine Probe mit verdünnter Salpertesäure. Es löst sich dann das Bleiweiß unter Brausen auf. Auf der Faser bleibt das Ölbindemittel als deutlicher Überzug zurück; die Lösung gibt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei. Einfacher noch weist man diese Art von Grundierung nach, indem man eine Probe der Leinwand verbrennt. Es entsteht der Geruch nach verbranntem Öl und hinterbleibt eine gelbe Asche von Bleioxyd eventuell mit Bleikörnern gemengt. Tritt beim Verbrennen der Geruch nach verbrannten Haaren usw. auf, so war Leim vorhanden. Man kann diesen durch Auskochen der Probe mit Wasser, Filtrieren und Einengen des Filtrates nachweisen. Es wird bei Anwesenheit von Leim durch Alkohol und Gerbsäurelösung gefällt.

33. Kapitel.

Über Sprung- und Rißbildung bei Ölgemälden.

Die Begriffe „Sprung- und Rißbidung“ bei Ölgemälden werden häufig nicht genügend scharf voneinander getrennt; doch ist dies notwendig, da beide Erscheinungen, obwohl sie sich manchmal nebeinander auf demselben Bilde vorfinden, nicht nur in ihren Ursachen verschieden, sondern auch verschieden zu bewerten sind. Unter Sprüngen auf Ölgemälden (franz. craquelure; ital. screpolature) versteht man geringfügige Störungen der Kontinuität der Bildschichte, die durch ungleiche Ausdehnung derselben und des Malgrundes infolge der Einflüsse der wechselnden Temperaturen und der Luftfeuchtigkeit, sowie durch das sog. Altern (Schwinden) der Bilder an sich im Laufe der Zeit entstehen und die unter ähnlichen Umständen zustande kommen, wie die Sprünge der Glasur von Majolikawaren usw. Sie sind zu den schwer vermeidlichen Einflüssen der Zeit auf bereits ausgetrocknete und technisch richtig hergestellte Ölgemälde zu rechnen. Daher sind die meisten alten Bilder von einem Systeme meist bis auf die Grundierung gehender, kleiner, oft haarfeiner Sprünge (Haarrisse) überzogen. Die Ausdehnung und Tiefe der Sprungbildung ist unter den gleichen Temperaturverhältnissen abhängig 1. von der Dicke, Beschaffenheit und Zahl der übereinander gelegten Farb- und Firnisschichten und deren Elastizität, 2. von der Beschaffenheit der Grundierungen, 3. von jener des Malgrundes.

Alle diese Schichten besitzen nicht ganz gleiche Ausdehnungskoeffizienten. Da sie aufeinandergeklebt sind, so ist das Ausweichen einer einzelnen Schichte nach ihrer spezifischen Ausdehnungsfähigkeit

nur in beschränktem Maße möglich. Es entstehen so Zerrungen, deren Resultat das Springen derjenigen Schichten geringerer Ausdehnungsfähigkeit ist, welche auf solchen aufgeklebt sind, die ein größeres Intervall zwischen Ausdehnung und Kontraktion besitzen. Da die gebräuchlichen Malgründe Holz- und Leinwand zu den letzteren, die Grundierungen, Bild- und Firnisschichten zu den ersteren gehören, so ist das Springen ausgetrockneter Ölgemälde als eine natürliche Erscheinung zu betrachten. Sie nimmt mit der Zeit infolge des Sprödewerdens der Schichten an Intensität zu. Außerdem wirken hier noch die beim Eintrocknen und Altern der Ölschichten unvermeidlichen natürlichen Substanzverluste ursächlich mit, indem sie Verringerung des Volumens der oberen Schichten (Schwinden) und damit Spannungen verursachen, die sich in Sprungbildung auslösen.

Die Sprungbildung folgt nach Frimmel bestimmten Gesetzen. Bekannt ist, daß sie senkrecht zur Richtung der Zerrung auftritt und ferner, daß sie bedingt ist durch die Richtung der größten Ausdehnung desjenigen Teiles des ganzen Systemes, welches nach dem Trocknen der Bildschichte noch die größte Bewegung zeigt, nämlich des Holzes oder der Leinwand. Sehr alte auf Holz gemalte Bilder zeigen daher kräftige Sprungbildung nach der Richtung der Fasern. Daneben entstehen kleinere Sprünge senkrecht zu dieser Hauptrichtung, wodurch die sog. gitterförmige Craquelure entsteht. Bei alten Leinwandbildern ist die Sprungbildung komplizierter, da zur natürlichen Ausdehnung (bezw. Zusammenziehung der Leinwand beim Feuchtwerden) noch event. die Richtungen ungleichmäßiger Spannung durch den Keilrahmen, sowie die Wirkung gelegentlicher Stöße gegen die Rückseite oder die Bildfläche kommen. Die Sprungbildung erfolgt auch hier senkrecht zur Richtung der Spannung. Bei ungleichmäßig gespannten Leinwandbildern entstehen ebenfalls Gittersprünge, bei welchen aber das Vorherrschen einer bestimmten Richtung nicht zu beobachten ist. Die durch Stöße verursachte Craquelure ist meist konzentrisch muschelförmig oder spiralig angeordnet. Nach Pereira unterscheiden sich, wie schon S. 261 erwähnt, „Leimsprünge“, d. h. Sprünge der Leimfarbe von den „Ölsprüngen“ dadurch, daß bei ihnen die Craqueluren sehr viel feinmaschiger sind als bei letzteren und diese auch bezüglich Ausdehnung und Tiefe nicht erreichen. Bekanntlich gründet sich auf diese Tatsache das System der sog. „Leimtempera“ von Pereira, wie auch die Anwendung des Leimes bei Grundierungen.

Es ist einleuchtend, daß Tiefe und Ausdehnung der Sprünge proportional der Dicke der Farbschichte ist. Daher tritt diese Erscheinung bei den dünngemalten mittelalterlichen Öldildern in viel geringerem Grade auf, wie bei den späteren pastos gemalten, bei welchen sie häufig den Charakter der Rißbildung annimmt. Man hat hier ein weiteres Argument für die Notwendigkeit dünnen Farbenauftrages in der Ölmalerei.

Rißbildung und Falten.

Diese für Ölbilder gefährliche Erscheinung ist nicht wie die Sprungbildung das alleinige und fast unvermeidliche Resultat der im Laufe der Zeit eintretenden natürlichen Veränderungen der Bildfläche, sondern da sie meistens bald nach dem Trockenwerden eintreten, größtenteils auf unrichtige Herstellung des Bildes zurückzuführen. Malgründe bezw. Grundierungen sind hier gewöhnlich nicht oder nur mittelbar ursächlich beteiligt.

In den meisten Fällen handelt es sich hier um unrichtige Anwendung an sich brauchbarer, in selteneren Fällen um Verwendung unzweckmäßiger Bindemittel.

Man versteht unter Rissen bei Ölgemälden die Trennung des Zusammenhanges einer oder mehrerer Bildschichten auf relativ beträchtliche Strecken. Sie können je nach Ursache über die ganze Bildfläche gleichmäßig verteilt sein oder auf einzelnen Farben auftreten. Erstere Erscheinung ist immer auf fehlerhafte Herstellung des Bildes zurückzuführen. Es erscheint dann von streifenförmigen seichten Vertiefungen in der Breite bis zu mehreren Millimetern durchzogen.

Ursache der typischen Rißbildung bei Bildschichten[1]) ist stets eine starke Verminderung des Volumens (Schrumpfen) der Farbschichte beim Trocknen. Diese kann dadurch zustande kommen, daß ein Teil des Bindemittels der Farben aus demselben verschwindet, wodurch starke Zerrungen der schon gebildeten Linoxynhaut stattfinden. Dies kann geschehen; 1. Wenn sehr dicke Schichten nicht sehr fester Farben auf relativ durchlässigem Grund gemalt sind. Sobald das unverharzte Öl sich in die Unterlage zieht, wird die Linoxynhaut bis zum Reißen gezerrt. Diese Erscheinung kann auch lokal auftreten, wie z. B. bei sehr pastos gemalten Lüften. Dort wird dem an sich mageren Bleiweiß von der unteren Farbschichte fortwährend Bindemittel entzogen und es kommt, während es oberflächlich austrocknet, nach einiger Zeit zur Rißbildung in der dicken Bleiweißschichte, wogegen andere dünnere Lagen derselben Bleiweißfarbe keine oder nur sprungartige Risse zeigen. Man hat auch hier wieder ein starkes Argument gegen das Pastosmalen.

1. Die Erscheinung der lokalen Rißbildung ist im allgemeinen, wie im eben erörterten Falle, zunächst die Folge des zu frühzeitigen Auflegens einer zu dicken Lage magerer Farbe auf eine noch einsaugende, darunter liegende. Auf Glasplatten tritt die Rißbildung einzelner Ölfarbenlagen nicht auf. Die Ursachen des Reißens liegen also zunächst in dem Mengenverhältnis von Pigment zum Bindemittel. Es werden daher bei gleicher Unterlage und gleichem Zeitpunkt des Auftragens diejenigen Ölfarben am stärksten reißen, die wenig Bindemittel erfordern und umgekehrt. Man wird das

[1]) Die Rißbildung von Firnisschichten ist durch die natürliche Volumvergrößerung der Unterlage beim Austrocknen auf Leinwandgrund verursacht und kommt dadurch zustande, daß die Firnisschichte dieselbe nicht mitmachen kann, da sie ihre Elastizitätsgrenze überschreitet.

Reißen teilweise vermeiden können, wenn man weniger pastos malt oder, wo dies nötig ist, der Farbe etwas Öl gibt, falls man, wie in den meisten Fällen, nicht warten kann bis die Unterlage nicht mehr saugt. Nun reißen aber gewisse Farben wahrscheinlich unabhängig von der Menge der verwendeten Bindemittel stärker als andere. Hier dürfte die Ursache wohl zunächst in der verschiedenen Adhäsion der einzelnen Pigmente zu den Ölen liegen. Es ist z. B. allgemein bekannt, daß das Zinkweiß, welches nur wenig mehr Öl braucht als Bleiweiß, in gleicher Schichtdicke viel stärker reißt als letzteres. Nimmt man keine durch die verschiedene Art der Fabrikation bedingten Ursachen an, so bleibt zur Erklärung dieser Erscheinung vorerst nur die Annahme übrig, daß das Zinkweiß das Öl leichter in die untenliegende Ölfarbenschichte entläßt als das Bleiweiß. Vielleicht erfolgt dies auch dadurch, daß bei ersteren die Metallverseifung zeitlich später und quantitativ im geringerem Maße eintritt als beim Bleiweiß. Über das Reißen von Ölfarben auf Ölfarbenunterlagen hat Täuber[2]) ausgedehnte Versuche angestellt, die sich auf 41 Farben bezogen. Es wurde ermittelt, daß sich die Mennige als Unterlage am gefährlichsten erwies, da auf dieser 37 Farben Rißbildung zeigten. Nächst der Mennige verursachten in abnehmender Stärke Rißbildung: Zinkweiß, Kobaltgrün, Bleiweiß und Lithopon, also sämtliche Farben, deren Pigmente relativ wenig Öl brauchen. Beim Zinkweiß waren die Risse am breitesten. Alle übrigen — mehr Öl verbrauchenden — Farben zeigten sich als weniger gefährlich. Am günstigsten erwiesen sich Coerulein, Indigo, Preußisch Braun, Chromgelb und Pariser Blau, auf welchen überhaupt keine Risse auftraten, dann Kasseler Braun, Elfenbeinschwarz, Siena gebr., reiner Alizarinlack, Karmin, Lichtocker, Ital. Erde gebr., Blaugrünoxyd und die Chromoxydgrüne.

Täuber beobachtete auch, wie dies aus dem vorausgegangenen erklärlich ist, daß das Reißen um so weniger auftrat, je trockener die Unterlagen waren. Acht Monate alte Grundierfarben ließen die Aufstriche nur noch auf Mennige und Zinkweiß reißen. Als aufgelegte Farbe erwies sich das letztere am ungünstigsten. Keine Risse zeigten als Auflagen Asphalt, Lithopon, Mennige und die Kobaltgrüne.

Neuerdings fand nun Täuber, daß eine der Ursachen der Rißbildung bei Ölfarben in der Art des angewendeten fetten Öles liegt und ermittelte, daß alle mit Leinöl angeriebenen Farben unter gleichen Versuchsbedingungen weit weniger reißen als mit Mohnöl angeriebene, während das Nußöl uach dieser Richtung hin wenig besser ist als Mohnöl. Unter 400 Kombinationen traten innerhalb eines Jahres beim Mohnöl in 83, beim Nußöl in 65 und beim Leinöl in 5 Fällen Risse auf. Diese Erscheinung führt Täuber mit Recht auf die raschere Durchtrocknung des Leinöles zurück. Es ergibt sich hieraus und in Rücksicht auf die Nachteile des Leinöles wie Vergilben, starke Runzelbildung, rascheres Festwerden in den Tuben usw. für die Fabrikation der Tubenölfarben die Kombination von Leinöl, und Mohnöl in einem jedem einzelnen Pigmente angemessenen

[1]) Münchener kunsttechn. Blätter III. Jahrg. Nr. 7, 8, 9.

Mengenverhältnis, eine Praxis, die tatsächlich bereits vielfach in Übung ist.

2. Risse treten ferner auf, wenn mit Ölfarben gemalt wird, die infolge falscher Zusammensetzung des Bindemittels sich beim Trocknen zusammenziehen, statt auszudehnen.

Hierher gehören u. a. die zu stark mit flüchtigen ätherischen Ölen versetzten Ölfarben und die reinen Harzfarben, die beide beim Trocknen durch Verdunsten der Lösungsmittel und das hierdurch auftretende Schwinden stark an Volumen abnehmen. Wird in beiden genannten Fällen zu frühzeitig gefirnißt, so treten naturgemäß Risse in verstärktem Maße ein, da zu der Undurchlässigkeit der Oberfläche noch ihre Sprödigkeit kommt.

Man hört oft, daß das zu frühzeitige Firnissen die Rißbildung fördert. Dies ist nur dann zutreffend, wenn das Moment der Volumenverminderung der Unterlage gegeben ist wie in den obigen Fällen. Bei normaler Ölfarbe auf nicht saugendem Grunde bewirkt das zu frühe Firnissen zunächst nur langes Naßbleiben der Zwischenschichten und hierauf naturgemäß das Gegenteil von Rißbildung, nämlich das Runzeln oder die Faltenbildung, da Volumenvergrößerung der Ölfarbenschichte von rückwärts her eintritt, welcher die Firnisschichte nicht genügend nachgibt.

3. Rißbildung als verstärkte Sprungbildung tritt aus den gleichen Gründen wie diese auf, wenn in einem Ölgemälde Schichten mit ungleichartigen Trockenzeiten und ungleichartiger Ausdehnung wahllos aufeinander gelegt werden und außerdem nicht der Grundsatz der mageren Untermalung gewahrt wird. Diese Erscheinung tritt besonders auch dann auf, wenn Zwischenlagen von schnelltrocknenden Firnisschichten auf fette Farben gegeben werden.

4. Auch die zu reichliche Anwendung von Bleisikkativen muß an einzelnen Stellen eines Ölbildes Rißbildung veranlassen, da die Volumenverminderung desselben beim Trocknen stark und die hinterbleibende Schichte spröde und brüchig ist. Diese Wirkung der Sikkative ist naturgemäß um so stärker, je dicker die darunterliegende Ölfarbenschichte ist.

Es ergibt sich hieraus die Regel, nur mit einem und demselben Materiale dünn zu malen. Bezüglich der Neigung einzelner Farben, auf anderen Rißbildung zu zeigen, ist ergänzend zu bemerken, daß diese allerdings im Materiale liegenden Übelstände, außer durch sachgemäße Fabrikation der Ölfarben zum großen Teile auch durch überlegte Art der Anwendung der Farben durch den Maler auf ein Mindestmaß beschränkt werden können. Hierher gehört hauptsächlich die schon wiederholt erwähnte Vermeidung zu pastosen Auftrages.

Die an Ölbildern oft beobachtete Faltenbildung kommt bei zu fetten Farben und dickem Auftrage in ähnlicher Weise wie bei der Runzelbildung des Leinöles usw. zustande und hat zur Voraussetzung, daß der Untergrund nicht saugend ist.

Rutschen und Laufen.

Das Rutschen und Laufen von Bildschichten rührt hauptsächlich von der Anwendung ungleichmäßig trocknenden Materiales in den verschiedenen Bildschichten und in unzulässiger Dicke her. Die schlecht trocknenden Schichten erweichen bei Temperaturerhöhung und geraten dann ins Rutschen, oder bringen darauf liegende Schichten in Bewegung. Es wurde schon bei Besprechung des Asphaltes erwähnt, daß dieser Farbstoff die obigen Eigenschaften zeigt. Er sollte daher nur als Schlußlasur oder Harzfarbe verwendet werden, um seine Trockenfähigkeit zu erhöhen. Das Übermalen von Asphaltschichten darf wegen der Gefahr des Durchschlagens nicht vorzeitig geschehen.

34. Kapitel.

Bilderhygiene.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches, über Bilderrestaurierung Vorschriften zu geben, doch mögen einige Gedanken über die Beziehungen dieser Kunst zur neuesten Bilderhygiene hier Platz finden. Pettenkofer hat in seinem vortrefflichen Werke „Über Ölfarbe und Konservierung der Gemälde-Gallerien durch das Regenerations-Verfahren" sich über die älteren Methoden der Wiederherstellung beschädigter alter Ölgemälde in etwas drastischer Art ausgesprochen, indem er einige derselben weniger Mittel zur Herrichtung als solche zur Hinrichtung der Bilder nannte. Man bekommt, wenn man ältere Werke über Bilderrestaurierung durchliest, in der Tat den Eindruck, daß eine große Zahl alter Gemälde durch die dort verzeichneten Prozeduren weit mehr ruiniert wurden, als die Zeit an ihnen verdarb. Pettenkofer erwies jedoch der Kunst einen noch viel größeren Dienst als jenen durch diesen Hinweis. Er zeigte durch sein so erfolgreiches Eintreten in das Gebiet der Bilderrestaurierung, daß ein großer Teil ihres alten Systemes überhaupt überflüssig war, indem er den Effekt des vermeintlich unumgänglich notwendigen Putzens und Übermalens durch die denkbar einfachste Operation und ohne Hand an das Gemälde zu legen in einer Weise erzielte, wie sie pietätvoller und zugleich vollkommener nicht gedacht werden kann. Pettenkofer deckte durch die Ausführung seines Regenerationsverfahrens also einen alten Irrtum auf, der darin bestand, daß man die Schädlichkeit des Einflusses der Zeit auf sorgfältig und mit guten Materialien gemalte Ölbilder weit überschätzte und verdorbene, ja zerstörte Farben da sah, und durch Übermalen wiederherstellen zu müssen glaubte, wo eine substantielle Veränderung derselben tatsächlich gar nicht stattgefunden hatte, daß man also die Ursachen der Veränderung der Bilder an falscher Stelle, nämlich bei den Farben suchte und nicht bei den Bindemitteln; mit anderen Worten, daß man einen chemischen Vorgang da annahm, wo ein physikalischer stattgefunden hatte, nämlich

das Blindwerden der Firnisse, wobei die unveränderten Farben durch das trübe Medium des krepierten Firnisses hindurch gesehen wurden und daher lediglich ihre Tonwerte und zwar in wieder herstellbarer Weise veränderten.

Pettenkofer hat also das große Verdienst, die Tätigkeit der Restauratoren auf jene Gebiete zurückverwiesen zu haben, wo Restaurierungsarbeit wirklich notwendig ist, nämlich an Stellen, wo die Bildschichte abgefallen ist, spätere Übermalungen zu entfernen sind, oder die Farbtöne sich nach Vornahme des Regenerierungsverfahrens tatsächlich als chemisch verändert erweisen. Mag auch der Restaurateur als Kunstmaler geneigt sein, in dem Pettenkoferschen Verfahren nur eine vorbereitende Operation für den Beginn seiner Tätigkeit zu erblicken, er wird zugeben müssen, daß es ihm die Arbeit wesentlich vereinfacht, in manchen Fällen sogar erspart hat. Geht man von dem durchaus richtigen Grundsatz aus, daß Gemälde großer Meister früherer Jahrhunderte möglichst frei von Übermalung zu bleiben haben, um ihre Originalität als kunstgeschichtliche Objekte und Wertgegenstände zu behalten, so wird man die Bedeutung der Pettenkoferschen Erfindung voll würdigen, da sie diesen Grundsatz in die Praxis umgesetzt hat.

Der zweite und größere Erfolg der Pettenkoferschen Neuerung ist der, daß sie den Übergang der alten Methode der Bilderrestaurierung in eine auf wissenschaftliche Grundlagen gestellte Bilderhygiene vermittelt hat, indem er zeigte, wie Ölbilder zu behandeln sind, um möglichst wenig Restaurierung zu bedürfen bezw. nach der Restaurierung sich weiter zu erhalten.

Das Pettenkofersche Regenerationsverfahren.

Wie im Kapitel Bilderfirnisse erwähnt wurde, entspricht ein Bilderfirnis durchaus seinem Zwecke, wenn er durch die Einflüsse der Atmosphärilien allmählich unbrauchbar gemacht wird, da der Zeitpunkt des Eintretens dieser Veränderung anzeigt, daß zur Hintanhaltung der künftigen schädlichen Einwirkung dieser Einflüsse auf die Bildfläche selbst die Erneuerung des Firnisses erfolgen muß. Die Erklärung dieser Verhältnisse liegt im folgenden: Sämtliche Binde- und Malmittel der Ölmalerei erleiden im Laufe der Zeit unter der Einwirkung der Atmosphärilien eine Veränderung, die mit dem Trübwerden ihren Anfang nimmt und mit völligem Blindwerden endet. Das Linoxyn der Ölfarbenschichte eines Ölbildes unterscheidet sich in dieser Hinsicht nur graduell dadurch von den Schichten eines Mastixessenzfirnisses, daß es nicht so rasch als diese blind wird. Dagegen ist der Unterschied im Verhalten beider Schichten gegen Regenerationsmittel sehr beträchtlich. Blindgewordene Essenzfirnisse werden außerordentlich leicht wiederhergestellt. Dagegen kennt man zurzeit noch kein rasch wirkendes Mittel, um trübe Linoxynschichten wieder klar zu machen. Es ist daher das Trübwerden eines Ölgemäldefirnisses der Indikator für die Notwendigkeit die in nächster Zeit das Bild selbst treffende Gefahr abzuwenden. Dies geschieht

entweder durch Regenerieren oder Abnehmen und Erneuern des Firnisses.

Wie schon kurz erwähnt wurde, besteht die Einwirkung der Atmosphärilien auf Bilderlacke, wie Mastixlack usw. darin, daß durch den fortgesetzten Einfluß von Wärme und Kälte, Feuchtigkeit und Trockenheit Zerrungen und Spannungen in der Lackschichte entstehen, welche nach einer gewissen Zeit der Einwirkung unter Verminderung ihrer Elastizität zur Sprungbildung führen. Die in diese Sprünge gelangende Feuchtigkeit, ihre Verdunstung und dadurch hervorgerufene erneute Spannungen setzen das Werk der mechanischen Zerstörung der Firnisschichte fort, so daß diese im Laufe der Zeit von einem Netzwerke feinster Sprünge durchsetzt ist. Die optische Wirkung eines solchen Firnisses ist naturgemäß annähernd die des gepulverten Glases, da er ebenfalls ein System von zwei Medien (Firnis und Luft) mit verschiedener Brechbarkeit und starker Lichtzerstreuung darstellt. Durch einen solchen trüb gewordenen Firnis hindurch kann also ein darunterliegendes Ölbild nicht mehr ungehindert gesehen werden. Es erscheint selbst trübe. Außerdem werden, wie schon erwähnt, auch seine Tonwerte verändert, da sie dann durch ein trübes Medium hindurchgesehen werden. Die vermeintlich auf Dauer eingetretene Veränderung der Farben, welche früher so viele Übermalungen verursachte, besteht also hier tatsächlich nicht. Wenn es Mittel gibt, einen derartigen erblindeten Firnis wieder durchsichtig zu machen, so kann die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen werden. Diesen Beweis lieferte Pettenkofer, als er im J. 1863 als Mitglied einer Kommission zur Behebung der an Bildern der Schleißheimer Galerie aufgetretenen Schäden sich vor die Frage gestellt sah, wie der auf diesen Bildern befindliche für „Schimmel“ gehaltene Belag zu beseitigen und den Gemälden die ursprünglichen Farbwerte wiederzugeben seien. Pettenkofer fand, daß ein derartiger blind gewordener Bilderlack durch Alkoholdämpfe wieder durchsichtig gemacht werden kann, daß er also dadurch den verlorenen optischen und molekularen Zusammenhang wieder erhält. Dies vollzieht sich in der Weise, daß das Harz des Firnisses durch die Alkoholdämpfe quellbar ist, d. h. Alkohol aufnimmt und dadurch sein Volumen vergrößert, weich, plastisch und klebend wird, wodurch die zahlreichen kleinen Sprünge zugeklebt und dadurch die Durchsichtigkeit — der optische Zusammenhang — wieder erreicht wird. Nach dem Verdunsten des vom Harze aufgenommenen Alkoholes an der Luft bleibt dieser Zustand erhalten und man sieht nun das Bild nicht mehr durch ein trübes, sondern durch ein durchsichtiges Medium hindurch, d. h. in seinen ursprünglichen und richtigen Tonwerten. Nachdem Pettenkofer seiner Methode eine einfache praktische Ausführung gegeben hatte, konnte er an einer großen Anzahl von blind gewordenen Ölbildern zeigen, daß ihre Farben tatsächlich erhalten geblieben waren, daß sie also der Restaurierung im älteren Sinne des Wortes durch Übermalen gar nicht bedurften und die Tätigkeit des Restaurateurs sich heutzutage in sehr vielen Fällen auf die Ausführung der mehr mechanischen Operationen des Ergänzens von fehlenden Stellen, Übertrages auf neue Leinwand usw. beschränken kann.

Die Linoxynschichte eines Ölbildes wird durch die Alkoholdämpfe in keiner Weise verändert. Es kann daher der regenerierte Firnis ohne Gefahr für diese abgenommen und durch einen neuen ersetzt werden. Hierbei zeigt es sich, daß das Nachdunkeln alter Gemälde häufig ausschließlich durch Vergilben der Firnisschichte verursacht ist. Diese außerordentlich einfach durchführbare Methode der Regenerierung versagt, sobald nicht Essenzfirnisse, sondern Öllacke sich über der Bildschichte befinden, oder das Bild, wie dies früher häufig geschah, mit Öl „genährt" wurde, weil diese Lacke und die eingetrockneten fetten Öle in Alkoholdämpfen nicht quellbar sind. Es gelang jedoch Pettenkofer, auch in solchen Fällen die Regenerierung durchzuführen und zwar durch abwechselnde Einwirkung von Kopaivabalsam und Alkoholdämpfen. Im Kapitel Kopaivabalsam wurden bereits die hier zweckdienlichen Eigenschaften dieses Mittels kurz berührt. Es ist in der Tat das gegenüber gewöhnlichen Essenzfirnissen langsame Trocknen dieses Balsames, das sein tieferes Eindringen in die Bildschichte und damit die vollständigere Ausfüllung der Hohlräume ermöglicht. Vorteilhaft ist ferner, daß man vom Kopaivabalsam wegen seiner Nichtflüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger braucht als vom Mastixfirnis. Pettenkofer ging daher dazu über, diesen als Gemäldefirnis durch Kopaivabalsam zu ersetzen, da er u. a. auch mit seiner auflockernden Wirkung auf die Farbenschichte der Bilder bekannt wurde. Es geschah dies gelegentlich der Anstellung von Versuchen zur Heilung der sogen. Ultramarinkrankheit, über deren Entstehung im Kapitel Ultramarin das Nötige schon erwähnt ist. Die von ihr befallenen Stellen haben alle Modellierung verloren und erscheinen eintönig graublau und trübe. Sie können weder durch Dämpfung mit Alkohol allein, noch durch Bestreichen mit Kopaivabalsam regeneriert werden, da ja das Bindemittel Linoxyn durch diese Mittel weit weniger rasch aufgeweicht wird als etwa Mastixfirnis; dagegen gelang es Pettenkofer durch abwechselnde Aufquellung mit Alkohol und Einlassen mit Kopaivabalsam das allmähliche Eindringen des letzteren in die blind gewordene Farbschichte zu erreichen und ihre optische Kontinuität wiederherzustellen, d. h. sie wieder durchsichtig zu machen und hiermit mußte naturgemäß die Ultramarinkrankheit geheilt sein, weil die Stelle wieder durch ein optisch intaktes durchsichtiges Medium hindurch betrachtet werden konnte.

Die Heilung der Ultramarinkrankheit leitete naturgemäß zu dem Versuch hin, auch blind gewordene Überzüge von Ölfirnissen wiederherzustellen, was Pettenkofer auch tatsächlich nach der gleichen Methode gelang.

Indem Pettenkofer so zum ersten Male den Unterschied im physikalischen Verhalten von Harz- und Ölfirnissen als Schlußlacke auf Ölbildern nachwies, konnte er auch erfolgreich vor der Anwendung der letzteren zu diesem Zwecke warnen. Er verwarf sodann naturgemäß auch alle scharfen und ätzenden Mittel wie Alkalien usw. zur Entfernung dieser Ölfirnisse, da sie auch die Bildschichte angreifen und wies ferner darauf hin, daß es nicht möglich ist, erstere vollständig

zu entfernen, ohne auch einen Teil der Bildschichte (Schluß-Lasuren) mitzunehmen.

Gegen das vollständige Abnehmen von Firnissen in allen Fällen hegte Pettenkofer teils natürliche Bedenken, teils hielt er es nicht für nötig. Seine Methode gestattete es, die Tonwerte eines Bildes ohne Abnahme des Firnisses wiederherzustellen und er zeigte, daß diese in der Tat, abgesehen von Ausnahmefällen, nicht nötig ist, da, wie er fand, die regenerierte und mit Kopaivabalsam genährte Firnisschichte den Einflüssen der Feuchtigkeit weit besser widerstand als der Mastixfirnis ohne Kopaivabalsam.

Die weitere von Pettenkofer gemachte Beobachtung, daß alte Leinwand-Ölbilder an den Stellen, wo sie vom Blendrahmen bedeckt sind, oder wo auf der Rückseite Holzleisten oder Zettel sich befinden, weit besser erhalten sind als an jenen, wo die Rückseite der Leinwand frei liegt, legte ihm die Notwendigkeit nahe, auch die Rückseite dieser Bilder zu schützen, was er durch Imprägnierung mit Kopaivabalsam bewirkte. Dieses Schützen der Leinwand von rückwärts wurde, wie schon angedeutet, in neuerer Zeit auch von Ostwald befürwortet.

Es bedeutete sodann nur einen weiteren Schritt in der Verfolgung des ursprünglichen Gedankenganges über die Ursachen der Veränderung alter Gemälde und deren Verhütung, wenn Pettenkofer riet, den unvermeidlichen im Materiale begründeten Veränderungen an Ölbildern beim Altern ganz besonders während der Zeit des ersten und größten Schwindens konservierend zu begegnen. Auf diese Weise baute Pettenkofer ein System auf, das nicht allein auf Regenerierung alter Ölgemälde, sondern auf ihrer Konservierung vom Zeitpunkte der Fertigstellung an abzielte. Es kann daher sein Verfahren mit Recht als Bilderhygiene bezeichnet werden. Grundlegend sind hierbei die Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Bindemittelmateriales an sich und der Wirkung der atmosphärischen Einflüsse auf dasselbe. Nach diesen Grundsätzen wird heutzutage in allen Bildergalerien verfahren.

Das Pettenkofersche System der Bilderhygiene wurde in München von Büttner fortgeführt und erweitert.

35. Kapitel.

Zur Entwickelung der Technik der Ölmalerei vom Mittelalter bis in die Neuzeit[1]).

Der Begriff Maltechnik hat im Laufe der Zeit eine andere und zwar engere Deutung angenommen, als er ehedem hatte. Man versteht jetzt unter Maltechnik fast nur die Anwendung der zur Erzielung der künstlerischen Wirkung der Objekte nötigen Begabung

[1]) Vgl. A. Eibner, Zur Entwickelung der Technik der Ölmalerei vom Mittelalter bis in die Neuzeit. Beilage der Münchener Neuesten Nachrichten 1908, Nr. 37 u. 38.

und Schulung. Die Benützung jener technischen Kenntnisse über die Materialien, welche die Haltbarkeit der Bilder verbürgen würde, trifft man dagegen heutzutage bei Künstlern nur in Ausnahmefällen an. Der Künstler von heute verlangt lediglich die Lieferung einer ausreichenden Skala haltbarer Farben, wünscht möglichst schöne Töne, dann gute Malfähigkeit und größte Ausdrucksfähigkeit der Farben. Er fordert also technisch einwandfreies Material, besitzt aber nicht genügend Mittel zu seiner Beurteilung. Hierin wird die nächste Zukunft wesentliche Änderungen nicht bringen, da solche nur durch Änderung der bisherigen Anschauung über Malererziehung erzielt werden könnten. Es ist daher an der modernen Künstlerfarbenfabrikation, den obigen Wünschen möglichst Rechnung zu tragen und außerdem noch die Haltbarkeit der Farben und der damit gemalten Bilder nach Möglichkeit zu gewährleisten. Nach dieser Richtung kann, wie schon erwähnt, besonders das heutige deutsche Aquarellfarbenmaterial, als den Anforderungen weitgehend entsprechend, bezeichnet werden.

Schwieriger liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der Ölfarbenfabrikation und zwar hauptsächlich infolge der natürlichen Eigenschaften bezw. Mängel des Bindemittelmaterials. Es wurden indes auch hier von der Fabrikation die Resultate der wissenschaftlichen Forschung sorgfältig und mit Erfolg verwertet. Auch die moderne Ölfarbenfabrikation arbeitet demnach im allgemeinen nach richtigen wissenschaftlichen Prinzipien. Der Umstand, daß sich z. B. die Meinungen bezüglich des Wertes der neuesten reinen Ölfarben bezw. der Ölharzfarben noch nicht völlig geklärt haben, so daß heutzutage hauptsächlich diese beiden Fabrikate sich auf dem Markte befinden, kennzeichnet lediglich die Schwierigkeit der endgültigen Lösung des wissenschaftlich-technischen Problems der Ölfarbenfabrikation und zeigt, was hier die Technik in Zukunft noch leisten kann und soll. Immerhin steht dem modernen Künstler bei entsprechender Bezahlung ein zweckentsprechendes Ölfarbenmaterial zur Verfügung.

Gleichwohl kann der Künstler sich der Sorge um seine Ölfarbe auch jetzt noch nicht völlig entschlagen. Sie ist im Gegensatz zur Aquarellfarbe ein Material, bei dem das physikalische und chemische Verhalten des Bindemittelgemisches beim Trocknen eine so bedeutsame Rolle spielt, daß man sie kennen muß, um die Technik der Ölmalerei nach den beiden eingangs genannten Richtungen hin zu beherrschen. Ich tat gelegentlich der Besprechung der Harze die paradox scheinende Äußerung, daß die Gefahr, unhaltbare Ölbilder zu malen, beim heutigen Künstler auch dann noch besteht, wenn einmal nur mehr durchaus einwandfreie Malmaterialien geliefert werden. Die Begründung dieser Behauptung liegt zunächst in der eingangs angedeuteten Veränderung, die der Begriff Maltechnik seit dem Mittelalter angenommen hat.

Die Kunstmalerei bildet, materiell betrachtet, nur einen Spezialfall der Anwendung von Materialkenntnis, die in allen Berufsarten notwendig ist, die einem gegebenen Rohmateriale durch Verarbeitung

höheren Wert verleihen. Das Material der Ölmalerei sind die Ölfarben und Malmittel. Ohne elementare Kenntnis ihrer wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften ist eine rationelle Maltechnik nicht denkbar. Der alte Satz „Das Material schafft den Stil" bedeutet: Es fordert jedes Material je nach seinen spezifischen Eigenschaften eine besondere Art der Behandlung und Formgebung, wenn ein Gebrauchsgegenstand oder ein Kunstwerk daraus entstehen soll. So fordert Holz eine andere Art der Verarbeitung wie Stein, Metall usw. Ihre Spuren am Erzeugnis drücken diesem den Stempel der Zweckmäßigkeit und künstlerischen Wahrheit auf. Von der dem Materiale angepaßten Art der Verarbeitung hängt naturgemäß auch die Haltbarkeit der betreffenden Gegenstände ab. Jeder Verstoß gegen die aus der natürlichen Beschaffenheit des Materiales sich ergebende Art seiner Verarbeitung ist unzweckmäßig und wirkt ganz besonders bei Kunstwerken unästhetisch. Es entstehen hieraus im letzteren Falle falsche Stile. Daher ist Materialienkunde eine der Grundlagen der Maltechnik im umfassenden Sinne des Wortes, und es wird zu untersuchen sein, ob ihr Mangel in der Neuzeit nicht falsche technische Stile in der Ölmalerei hervorgebracht hat.

Lionardo nannte die Malerei eine Wissenschaft, d. h. eine menschliche Tätigkeit, bei der neben dem Können auch das Wissen Anwendung findet. Wenn in neuerer Zeit Pettenkofer von einer Wissenschaft der Technik der Ölmalerei sprach[1]), die erst zu begründen sei, so beweist dieser Ausspruch, daß in der Zeit, die zwischen diesen beiden Leuchten der Kunst und Wissenschaft liegt, jene Wissenschaft sich nicht weiter entwickelt haben kann bezw. sogar verloren ging — mit anderen Worten, daß der Begriff Maltechnik sich inzwischen tatsächlich verengert hat. Hermann Popp definiert ihn in seinem Buche „Malerästhetik" klar, indem er eine Technik der Herstellung und eine solche zur Erzielung der Haltbarkeit der Gemälde unterscheidet, die beide zusammenwirken sollen. Es ist bekannt, daß diese beiden Zweige der Maltechnik im Mittelalter völlig gleichmäßig ausgebildet waren und teilweise bis in das 18. Jahrh. hinein gepflegt und überliefert wurden. Heutzutage haben sich diese Überlieferungen über die Mittel zur Erzielung der Haltbarkeit der Ölfarbe fast nur im Handwerk und Kunsthandwerk großenteils erhalten; in der Kunstmalerei sind sie jetzt fast vergessen. Eine Reihe technisch begabter Künstler ist jedoch neuerdings bemüht, diese Kenntnisse wieder herzustellen.

Im Mittelalter gab es in der Tat jenen Stil der Ölmalerei, der aus empirischer Kenntnis des physikalischen und chemischen Verhaltens der Bindemittelmaterialien beim Auftrocknen und Lagern hervorging. Er bildete die solide materialtechnische Grundlage des handwerklichen und künstlerischen Stiles der Malerei jener Zeit. Seine Signatur war die Anwendung dünner und gleichartiger Farbschichten; diese eine notwendige Konzession an den natürlichen

[1]) Pettenkofer, Über Ölfarbe. 2. Aufl., S. 13.

Trockenprozeß der fetten Öle. Die heutigen rein künstlerischen Stile der Ölmalerei sind im Gegensatze zu den mittelalterlichen zumeist frei von Rücksichten auf die natürliche Beschaffenheit des Materials und legen fast ausschließlich Gewicht auf die unmittelbare Verkörperung der künstlerischen Idee ohne Hemmung der Inspiration und des künstlerischen Schaffens durch erstere. Es soll untersucht werden, ob nicht auch hierdurch ein unrichtiger technischer Stil der Ölmalerei entstand.

Der mittelalterlichen Schulung in der Ölmalerei haftete allerdings viel von dem an, was man heutzutage im veränderten Sinne des Wortes handwerkliche Tätigkeit nennt und schuf eine Technik, die man jetzt als unfrei und manieriert zu bezeichnen geneigt ist. Die damalige Art der Ölmalerei hat sich indessen historisch und technisch folgerichtig entwickelt. Hervorgegangen aus der frühmittelalterlichen Miniaturmalerei in Aquarell, Leimfarbe bezw. Gouache mit ihren kleinen Raumverhältnissen, übernahm die spätere Tafelmalerei in Tempera und Öl von dieser die fast zaghaft zu nennende Anwendung der Farbe und übertrug sie zunächst nur auf größere Flächen. Sie war daher wie die Miniaturmalerei lange Zeit hindurch nur ein Kolorieren grau untertuschter Zeichnungen. Auch die ausgedehnte Anwendung von Lasurfarben wurde in die Ölmalerei herübergenommen und ebenso der sehr dünne Farbenauftrag unter ausgiebiger Mitbenutzung der Zeichnung der Untermalung. Neben der sorgfältigen und schulgemäßen Ausführung der Grundierungen und der Untermalung darf man in der Anwendung nur einheitlichen Bindemittelmaterials, dem Übereinandersetzen nur dünner und nur gleichartiger Farbschichten und endlich in der langsameren Herstellung der Bilder das Wesentliche der allmählich herausgebildeten mittelalterlichen Technik der Ölmalerei erblicken, durch die die Haltbarkeit jener Bilder erzielt wurde. Ihr Geheimnis ist, wie erwähnt, die anfangs vielleicht unbewußte, später auf Erfahrung gegründete Anpassung an den natürlichen Verlauf des Trockenprozesses der Ölfarben, ihre physikalischen Eigenschaften und an die prägnanten Unterschiede im physikalischen Verhalten der fetten Öle und Harze beim Auftrocknen und bezüglich der Elastizität. Diese Technik wurde im Laufe der Zeit durch eine solche ersetzt, wobei die Zeichnung und Formgebung hauptsächlich mit der Farbe selbst durchgeführt und der Untertuschung und lagenweisen Herstellung des Bildes geringerer Wert beigemessen wurde. Die Folge hiervon war die immer seltenere Anwendung von dünnen Farbschichten und Lasuren, die Bevorzugung der Deckfarben und Ausdehnung derselben auf die ganze Bildfläche. Ihre letzte Ausbildung fand diese Technik in dem modernen pastosen Auftrag der Farbe, dem Modellieren mit Farben.

Diese extreme Entwickelung konnte die Ölmalerei, so notwendig und berechtigt sie vom rein künstlerischen Standpunkt aus sein mag, nur durch allmähliche Abnahme der Kenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ölfarbe und die hieraus folgenden Bedingungen ihrer Haltbarkeit nehmen. Die Kunstmalerei entwuchs im Laufe der Zeit der handwerklichen, richtiger gesagt

materialtechnischen Schulung, wie sie in den mittelalterlichen Meisterschulen und Malergilden gepflegt wurde, da sie den ihr durch diese auferlegten Zwang infolge veränderter Anschauungen bezüglich der Art des künstlerischen Schaffens als drückend empfand, als gegen Ende des 16. Jahrhunderts besonders unter dem Einfluß der zu Beginn der Renaissance gegründeten italienischen Gelehrtenvereinigungen oder Akademien durch Ludovico Agostino und Annibale Caracci eine Künstlerakademie (Academia degli Incamminati) gegründet wurde, in welcher die mittelalterliche materialtechnische Propädeutik des Malens durch eine philosophisch-künstlerische ersetzt wurde. Doch war eine Kunstwerkstätte im Mittelalter in mancher Rücksicht nicht unähnlich dem, was wir in der heutigen Einheitsmittelschule als modernster Errungenschaft einer fortschrittlichen Pädagogik versuchsweise besitzen bezw. noch anstreben. Auf gemeinsamer, durch den Lehrstoff der Materialienkunde geschaffener Grundlage in den unteren Klassen bezw. ersten Lehrjahren folgte spätere Gabelung nach der Richtung der Fachausbildung. Alle aus diesen mittelalterlichen Malerschulen hervorgegangenen guten Handwerksmeister, berühmten Kunsthandwerker und Künstler von Weltruf hatten das eine gemeinsam: gründliche Materialienkenntnis, erworben durch frühzeitige und intensive handwerkliche Betätigung. Diese ist also die Propädeutik der alten Malerschulen. Heutzutage rühmt man von einzelnen hervorragenden Künstlern, daß sie außer dem künstlerischen Können auch großes materialtechnisches Wissen besitzen und anwenden.

Daß der Begriff Maltechnik im Mittelalter tatsächlich weiter gefaßt wurde als jetzt und auch die Anwendung von Kenntnissen und Operationen zum Zwecke der Erhaltung der Objekte mit inbegriff, beweist, daß die Kunstwerke damals, wie H. Popp erwähnt, auch als Waren betrachtet wurden. Daß der Verkäufer dem Käufer gegenüber sich früher zur Abgabe nicht nur künstlerisch, sondern auch in bezug auf die Haltbarkeit einwandfreier Ware verpflichtet fühlte, geht aus zahlreichen Überlieferungen hervor.

In seinem vortrefflichen Buche: „Les origines de la peinture à l'huile“, Paris 1904, führt Ch. Dalbon einige Satzungen mittelalterlicher Malergilden an, die dies beweisen. So lautet einer der Artikel einer Genter Gilde aus dem 14. Jahrhundert folgendermaßen: „Für jedes Bild, das mit reinem Azurblau oder Grün gemalt sein muß und bei dem die Gildenmeister und die Jury festgestellt haben daß dabei unrichtige Materialien verwendet wurden, ist der Meister, der es malte, gehalten, 10 Pfund Buße zu zahlen.“ In den Statuten der Malergilde von Siena vom Jahre 1355 findet sich folgender Satz: „In der Kunstmalerei darf nicht unbesonnen gearbeitet werden; es ist ferner verboten, falsches Silber oder Gold zu verwenden, oder andere Farben als vertragsgemäß zulässig sind, wie z. B. stark legiertes für feines Gold, Zinn für Silber, Biadeti oder Indigo für Azur, Terra Rossa oder Mennige für Zinnober usw.“ Die Lucasgilde von Lyon enthält in ihren im Jahre 1496 ausgegebenen Satzungen folgende Stelle: „Es ist auch verboten, alte Tafeln zu

verwenden, ohne die alte Grundierung vollständig zu entfernen. Diese ist stets durch eine neue zu ersetzen."

Diese wenigen Stellen beweisen überzeugend, daß die Künstler des Mittelalters eine Kenntnis der Rohmaterialien besaßen, wie sie heute selten vorkommt. Es ist charakteristisch, daß sie und nicht die Lieferanten des Materials für seine Güte verantwortlich gemacht werden konnten. Diese Satzungen zeigen ferner, daß die Technik der Herstellung eines Gemäldes damals weitgehend durchgebildet war, daß ein vollkommenes System derselben zu dem Zwecke angewendet wurde, die Haltbarkeit der Bilder zu gewährleisten. Es ist ferner bekannt, daß damals Garantiescheine auf die Sorgfalt der Herstellung der Bilder gefordert und gegeben wurden. Wenn A. Dürer in seinen Briefen die Haltbarkeit seiner Bilder auf Jahrhunderte hinaus voraussagte[1]), so sehen wir diese Voraussage heute erfüllt und müssen schließen, daß er das erwähnte System kannte und anwendete.

Heutzutage kann der Künstler aus zwei Gründen Garantie für die Haltbarkeit seiner Bilder nicht mehr geben. Zunächst, weil er die Eigenschaften der Materialien zu wenig kennt, und dann, weil der heutigen Technik der Ölmalerei das frühere handwerkliche System fast gänzlich fehlt und, wie eingangs erwähnt, fast nur mehr auf künstlerische Wirkung hin gearbeitet wird. Es liegt auf der Hand, daß die modernen Bestrebungen zur Wiederbegründung rationeller Malverfahren u. a. dahin zu gehen haben, das frühere technische System in einer der Neuzeit angepaßten Form wieder zu schaffen. Hierzu erscheint es zunächst notwendig, die mittelalterlichen Ölbilder nicht nur wie bisher ausschließlich vom rein kunstwissenschaftlich-ästhetischen, sondern künftig auch vom materialtechnischen Standpunkt aus zu beurteilen, d. h. nach dieser Richtung hin Forschungen an ihnen anzustellen. Gelegentlich der Besprechung der van Eyck-Technik wurde bereits erwähnt, daß dahin zielende Versuche von Rählmann und Ostwald unternommen sind. Es gehört zu den auf dem Gebiete der Maltechnik zu lösenden Aufgaben, diese Untersuchungen zu vervollkommnen, um so ein möglichst klares Bild der mittelalterlichen Technik der Ölmalerei zu erhalten.

Die weitere hier zu lösende Aufgabe ist die Beschaffung einwandfreier Materialien; die letzte und nicht die geringste, die der Unterrichtung der Kunststudierenden in den Elementen der Materialienkunde.

Seit dem Mittelalter hat die Ölmalerei ganz wesentliche Fortschritte in bezug auf Komposition, Richtigkeit der Zeichnung, Perspektive, Naturwahrheit in der Wiedergabe der Farben usw. gemacht, Rückschritte dagegen auf dem Gebiete der Materialanwendung dadurch, daß man die Ölfarbe im Laufe der Zeit immer weniger indi-

[1]) In einem Briefe an Jakob Heller vom 26. Aug. 1509 schrieb Dürer in bezug auf eine Tafel, die er diesem zugeschickt hatte folgendes: „Ich weiß, da Ihr sie sauber haltt, daß sie 500 Jahr sauber und frisch sein wird. Dann sie ist nit gemacht als man sonst pflegt zu machen."

viduell behandelte, d. h. sie ohne die notwendige Rücksichtnahme auf ihr Verhalten beim Trocknen und Altern anwendete. Die rein künstlerische Entwickelung der Ölmalerei aus ihren Anfängen von der lasierend kolorierten, auf sorgfältig hergestellter Grundierung aufgebrachten farbigen Zeichnung zum breit und ausschließlich mit Deckfarben ausgeführten, auf unbekannte Grundierung und fast ohne Vorzeichnung gemalten modernen Ölbilde brachte notwendigerweise eine größere Anhäufung von Farbe mit sich. Ihren bisherigen Höhepunkt fand diese Manier in der von Frankreich ausgehenden impressionistischen und neoimpressionistischen Schule eines Renoir, Monet, Millet, Seurat, des Italieners Segantini und ihrer Nachfolger in Deutschland usw. Diese neue Richtung, welche zunächst in der Landschaftsmalerei auftrat und sich in der Folge auf andere Gebiete der malerischen Darstellung erstreckte, suchte mit der mittelalterlichen Manier der konventionellen Farbengebung energisch zu brechen, und von richtig gemachter Naturbeobachtung ausgehend, auf Naturwahrheit in der Darstellung zurückzugehen. Grundlegender Gedanke ist hierbei die unmittelbare Wiedergabe des von der Natur empfangenen Eindruckes durch die Farbe, die ungehemmt durch Regeln und Schablonen vom Auge zur Leinwand vor sich gehen soll. In der Tat ist ja gerade in der Landschaftsmalerei schnelles Erfassen der Stimmung und schnelle Wiedergabe nötig, da diese im steten Wechsel begriffen ist. Der moderne Impressionismus ist also ein Produkt der Notwendigkeit und unterscheidet sich mit Recht prägnant von der konstruierten Art der mittelalterlichen Bildentstehung. Gleichwohl muß behauptet werden, daß gerade der Impressionismus zur Verschlechterung der Maltechnik speziell in bezug auf die Haltbarkeit der Bilder wesentlich beigetragen hat, und zwar aus folgenden Gründen:

Ich erwähnte oben, daß der moderne Künstler die Ölfarbe nicht mehr individuell behandelt, d. h. ohne jene Methode, welche sich aus genauester Kenntnis ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften herleitet. Nun will der moderne Impressionist bei der Schaffung seiner Kunstwerke mit Recht durch keinerlei Regeln und Schablonen gehemmt sein. Er behandelt also die Ölfarbe, da er ihre obigen Eigenschaften zu wenig kennt, nur nach dem zu erreichenden optischen, allgemein ausgedrückt künstlerischen Zweck, also materialtechnisch unrichtig. Mit Ausdrücken wie: „frei von Zwang, Regeln und Schablonen“ wird heutzutage viel Mißbrauch getrieben, und es darf ausgesprochen werden, daß es sich hier in den meisten Fällen um falsche Urteile handelt. Regeln werden nur so lange als Schablone und Zwang empfunden, so lange sie nicht verstanden, sondern nur eingelernt sind. Hat man die bei jeder Arbeitsübung nötigen und in ihrem Wesen begründeten Regeln mit dem Verstand erfaßt und verarbeitet, so bedient man sich ihrer als eines jederzeit verfügbaren, leicht, ja halb unbewußt arbeitenden Werkzeuges bei der Ausführung der Arbeit; die Regeln sind dann kein Zwang, keine Schablone mehr, sondern notwendiges Hilfsmittel des umsichtigen Arbeiters, das ihn davor bewahrt, sein Material unrichtig anzu-

wenden. Nach der Aneignung solcher Regeln sieht man heutzutage allenthalben streben. Es scheint indeß, daß bei allen Verarbeitern von Rohmaterialien diese Tendenz heute mehr zutage tritt als bei dem Gros der Kunstmaler. Die Ursachen liegen in den heutigen einseitigen Ansichten über die Anwendung des Malmaterials. Unter Verzichtleistung auf die Verwertung der optischen Haupteigenschaft der Ölfarbe Tiefenlicht zu geben und unter Veränderung des natürlichen Mengenverhältnisses zwischen Farbkörper und Bindemittel setzte der Impressionist dicke Pasten wenig Bindemittel enthaltender, also viel Oberflächenlicht abgebender Farbe auf die Leinwand und ging dann dazu über, das optische Gesetz der Komplementärfarbenwirkung praktisch ausübend, unverbundene Ölfarben in Tüpfeln und mosaikartiger Weise nebeneinander zu setzen, so daß also mit der Methode des allein dem Wesen der Ölfarbe angepaßten dünnen, streichenden und schichtenweisen Auftrages völlig gebrochen wurde.

In der extremen Ausbildung der pointillistischen Manier leistet die Ölfarbe zwar die gewünschte optische Wirkung in bestimmter Entfernung vom Bilde und gibt gewisse Naturstimmungen gut wieder. Diese Anwendung widerspricht jedoch gänzlich den Rücksichten in bezug auf die natürliche Beschaffenheit des Ölfarbenmateriales und daher auf die Erzielung der nötigen Haltbarkeit. Werden diese dicken Lagen stark mit Wachs versetzter Ölfarbe auf stark einsaugendem Grund gemalt, so ist ihr Abfallen unvermeidlich, eine Erscheinung, die man tatsächlich an einer Reihe moderner Bilder dieser extremen Richtung jetzt schon beobachten kann. Hierzu kommt noch die wahllose Verwendung verschiedenartiger Fabrikate am gleichen Bilde, die naturgemäß eine Kontrolle über die Art der Herstellung der Bilder und ein Urteil über ihre wahrscheinliche Dauer ausschließt und ferner die Anwendung verschiedenartiger Bindemittelmaterialien (Öl und Harz) in den einzelnen Bildschichten, wodurch die schlechtesten Bedingungen für die Haltbarkeit der betreffenden Bilder geschaffen sind. Man gelangt daher zu dem Schluß, daß der heutige Impressionismus, so berechtigt er in maßvoller Handhabung vom rein künstlerischen Standpunkt aus ist, bei dem Mangel an Materialienkenntnis unter den modernen Künstlern einen unrichtigen materialtechnischen Stil der Ölmalerei hervorbringen mußte.

Es ist gemeinsame Aufgabe der an der Verbesserung der modernen Maltechnik beteiligten Interessenten, ein Farbenmaterial zu konstruieren, das die vom Impressionismus gewünschten künstlerischen Effekte bei gleichzeitiger weitgehender Haltbarkeit der betreffenden Bilder verbürgt. Versuche zur Erreichung dieses Zweckes werden allenthalben gemacht, wie u. a. die Raffaellistifte, die Weimarfarbe, die matten Mussinifarben usw. zeigen.

Es ist hier noch die ästhetische Seite des neueren impressionistischen und pastosen Malens zu berühren. Die Schnelligkeit, mit der hier gearbeitet wird, bringt es mit sich, daß der Zeichnung nicht mehr die gebührende Beachtung geschenkt wird. Man denkt und arbeitet mehr in Farben als in Formen. Künftige stärkere Betonung der Zeichnung würde u. a. die Rückkehr zu soliderer und langsamerer

Herstellungsart der Bilder begünstigen. Nicht gerade selten wird ferner heutzutage pastoser Farbenauftrag an Stellen und zur Darstellung von Objekten verwendet, wo er unwahr wirkt. Wenn z. B. der Firnschnee eines im Hintergrunde eines Bildes liegenden Berges unter massenhafter Anwendung von Kremserweiß in dicken unregelmäßigen Pasten dargestellt wird, so ist dies unnatürlich, da sich Firnschnee selbst in der Nähe als fast glatte Fläche darstellt. Derartige Wiedergabe der Natur wirkt unwahr und daher unästhetisch. Das gleiche gilt fast uneingeschränkt von der zu pastosen Behandlung von Wolkenpartien. Wenn ferner zarte Blumenblätter, die durch ihre geringe Dicke leicht und duftig wirken, mit dicken und unregelmäßigen Lagen und Knoten pastoser Farbe wiedergegeben werden, so widerspricht dies ebenfalls der Natur und wirkt unschön. Ebenso, wenn der Reflex auf einem Metall- oder Glasgefäß durch einen dicken Flecken von Deckfarbe, der nicht einmal glatt gestrichen ist, dargestellt wird, oder wenn im kleinen Porträtbilde die Zusammenstimmung der Farben infolge der Art ihres Auftrages erst in bestimmter Entfernung von der Tafel erreicht werden kann. Hier kann durch schärfere Naturbeobachtung manches gebessert werden, ohne daß man in die mittelalterlichen Manieriertheiten zu verfallen braucht. Man wird einwenden, daß schon im Mittelalter pastos gemalt wurde. Diese Art des Dickmalens wurde indessen meist nur auf ganz bestimmten Bildstellen angewendet, so bei Gloriolen, Gewandsäumen, Darstellung von Metallgeräten usw. In diesen Fällen wurde indes damals ganz anders verfahren als bei der modernen pastosen Ölmalerei, da die betreffenden Stellen mit Gips überhöht, modelliert und dann erst relativ dünn mit Farbe überzogen oder vergoldet wurden. Diese Art des pastosen Auftrages hat also nichts mit der modernen und ihren nachteiligen Wirkungen zu tun.

Gerade deshalb, weil die Rückkehr zur mittelalterlichen koloristischen, lasierenden und wenig naturwahren Manier der Ölmalerei zumindest im Landschafts- und Genrebilde kaum mehr wahrscheinlich ist, also hier die glanzlose, vorzugsweise mit Deckfarben ausgeführte Ölmalerei wahrscheinlich sich behaupten wird und bei der jetzigen Art ihrer Ausführung die Übelstäude in bezug auf die Haltbarkeit sich nicht vermindern werden, ist es notwendig, nicht nur das Ölfarbenmaterial dementsprechend umzuarbeiten, sondern auch künftig strengere Normen für die Technik der Herstellung haltbarer Ölbilder zu schaffen. Wie schon erwähnt wurde, ist pastoses Malen mit Ölfarben naturwissenschaftlich betrachtet unzweckmäßig, da es dem raschen und ordnungsmäßigen Durchtrocknen der Farbe zuwiderläuft,

[1]) In Anlehnung an das bei Kohle-Kreidezeichnungen, Pastellen usw. übliche Fixieren der fertigen Malerei hat Ostwald einen Gedanken zur Behebung der obengenannten Schwierigkeiten ausgesprochen, dessen praktische Durchführbarkeit erprobt zu werden verdient. Hiernach kann man die für die Dauerhaftigkeit der Bilder schädlichen Prozesse des Alterns des Ölbindemittels dadurch ausschalten, daß man zunächst mit Ölfarbe auf kräftig einsaugendem Grund event. unter Anwendung von Terpentinöl als Verdünnungsmittel malt, das Öl vom Grunde einsaugen läßt und dann das Bild durch Auftrag einer geeigneten Harzlösung durch den Zerstäuber fixiert, d. h. Harzbindemittel an

So lange daher nicht ein Bindemittel entdeckt ist, das kunsttechnisch dasselbe leistet wie die Öl- bezw. Ölharzfarbe und gleichzeitig keine besonderen Rücksichten auf den Trockenprozeß fordert[1]), muß bei der Herstellung von Ölbildern mit diesem Faktor gerechnet und soll die Schulung der Kunststudierenden derart geleitet werden, daß der angehende Künstler mit den Erscheinungen beim Trocknen und Altern der Ölfarbe vertraut gemacht ist, ehe er mit dem Malen beginnt. Hierzu kommt, daß heutzutage die Unterschiede im Verhalten der fetten Öle gegenüber den Harzen Künstlern im allgemeinen so wenig bekannt sind, daß sie diese ohne Rücksicht auf die unausbleiblichen schädlichen Folgen neben bezw. übereinander anwenden. In diesen beiden Momenten liegt die Begründung der Behauptung, daß heutzutage trotz Anwendung an sich guter Materialien mangelhaft haltbare Bilder gemalt werden können.

Es liegt also auf der Hand, daß die Bestrebungen zur Wiedererweckung rationeller Malverfahren nicht bei der Lösung der Aufgabe der Bereitstellung einwandfreier Materialien stehen bleiben dürfen, sondern daß sie dahin führen müssen, das alte System der Herstellung haltbarer Ölbilder in neuer Form wieder zu begründen. Man könnte versucht sein, zu diesem Zweck einen Teil der strengen mittelalterlichen Ausbildungspläne, die sich in den Satzungen jener Malergilden verkörpern, in der Neuzeit angepaßter Form wieder herbeiwünschen, denn es ist nicht zu verkennen, daß auf keinem Gebiete der Technologie, d. h. der Tätigkeit, einem gegebenen Rohmaterial durch Verarbeitung höheren Wert zu verleihen, weniger von den Fortschritten der Naturwissenschaften Nutzen gezogen wurde als von der Kunstmalerei. Daher macht man hier die Materialien häufig noch Zwecken dienstbar, denen sie ohne Einbuße an Haltbarkeit nicht genügen können.

Wenn hierin auch manches durch die künftigen Forderungen der Käufer gebessert werden mag, so kann doch nur methodische Unterweisung das Übel an der Wurzel fassen. Die Befürchtung, daß die künstlerische Phantasie und Intuition durch den aufzunehmenden Wissensballast gehemmt werde, erscheint unbegründet, wenn die notwendigen naturwissenschaftlichen Kenntnisse in der Weise vermittelt werden, daß ihre praktische Verwendbarkeit an den Objekten selbst gezeigt wird. Es wird dann im Gegenteil sich die unabweisbare Ideenverbindung mit ihrer Nützlichkeit von selbst herausbilden, die sie dann nicht mehr als Ballst betrachten lassen wird. Außerdem regt alle Betätigung mit und an dem Material von selbst Gedanken und Ideen an, deren praktische Verwertung sich unmittelbar ergibt. Die hier gedachte Vereinigung von Wissen und Können, von Wissenschaft und Kunst ist, wenn sie auch selten in gleicher Ausbildung

Stelle des Öles bringt, das weder bezüglich der Trockendauer, noch hinsichtlich seiner sonstigen Eigenschaften die Unannehmlichkeiten des Ölbindemittels zeigt. Diese Methode ist allerdings zunächst nur für Primamalerei anwendbar, könnte aber in geeigneter Ausbildung auch bei der schichtenweisen Bildherstellung gute Resultate ergeben. Die event. notwendig werdende Regenerierung nach Pettenkofer würde sich unschwer vollziehen lassen.

in einem Individuum auftritt, keineswegs praktisch undurchführbar. Männer wie die van Eyck, Lionardo, Michelangelo, Dürer u. a. verkörpern sie, und sie muß als die höchste harmonische Ausbildung natürlicher menschlicher Fähigkeiten betrachtet werden. Daß sie bei vorhandener Anlage durch Erziehung zustande kommen kann, zeigt u. a. die Tätigkeit des Architekten, in der wissenschaftliche und künstlerische Betätigung am Material sich die Wage halten.

Im gegebenen Falle handelt es sich indes keineswegs um die gleichwertige Ausbildung beider Tätigkeiten beim Künstler, sondern lediglich um die rationelle Ausgestaltung der künstlerischen durch Aneignung der hierzu notwendigen Kenntnisse. Wie Ostwald[1]) sehr treffend erwähnt, wird der künftige Künstler gewisse Naturvorgänge viel getreuer wiedergeben, wenn er die betreffenden physikalischen Erscheinungen einmal besser kennt, und so wird er auch künftig haltbare Bilder malen, wenn er über die Eigenschaften der Materialien derart unterrichtet ist, daß er dieses wissenschaftliche Handwerkszeug frei und halb unbewußt anwendet, wie jeder gut geschulte Arbeiter. Der praktische Erfolg dieser Verbindung rein künstlerischer mit wissenschaftlicher und handwerklicher Tätigkeit wird nicht nur in einer Verbesserung der Technik der Malerei liegen, sondern diese wird dadurch auch auf ein noch höheres künstlerisches Niveau gehoben werden.

Treffend erwähnt Ostwald in seinen „Malerbriefen“: Wenn einem Künstler manchmal malerische Effekte in einer über das erhoffte Maß weit hinausgehenden Vollständigkeit gelingen, so solle er nicht eher ruhen, als bis er imstande ist, die betr. Wirkung stets bewußt hervorzubringen. Ist dies gelungen, so hat sich der Künstler tatsächlich auch auf ein höheres Niveau der rein künstlerischen Darstellung gehoben; ist vom Virtuosentum befreit, dessen ungleichwertige Arbeitsleistungen durch äußere Umstände, Stimmungen usw. beeinflußt werden und gelangt so zur soliden Grundlage gleich gut bleibender Leistungen. Daher sagt Ostwald sehr richtig: „Der Künstler schaffe bewußt. Er sei sich unaufhörlich klar über den Zweck, den er erreichen will und über die Mittel, mit denen er ihn erreicht.“

Die Kunst wird tatsächlich heutzutage in weiten Kreisen noch unter dem Gesichtswinkel betrachtet, als ob das Virtuosentum die wünschenswerteste und höchste erreichbare Grundlage für künstlerisches Schaffen sei. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Es bezeichnet einen Zustand, dessen Signatur die Ungewißheit über die Mittel ist, die den Erfolg in allen Fällen verbürgen. Ostwald sprach am Schlusse seiner Malerbriefe das hier erlösende Wort aus: „In der Kunst hat wie in der Wissenschaft die unbewußte Eingebung dem bewußten Können zu weichen.“

Die gedachte Vertiefung der Ausbildung der künftigen Künstler in bezug auf die Materialienkenntnis und die Mittel der Darstellung

[1]) Kunst und wissenschaftl. Vortrag gehalten zu Wien am 27. Nov. 1904 von W. Ostwald.

wird im Zusammenhange mit dem Bestreben der Kunsthandwerker und Handwerker ihr schon beträchtliches technisches Wissen zu vermehren auf die produzierende Technik zurückwirken. Sie werden es verhindern, daß künftig Produzent und Konsument sich wie bisher nicht genügend verständigen können. Als Hilfskräfte zur Erreichung dieses Zieles können die schon jetzt materialtechnisch arbeitenden Künstler, die Untersuchungsanstalten für Malmaterialien und die Materialprüfungsämter der Maler- und Lackierervereinigungen segensreich wirken. Diese Mitwirkung aller hier verfügbaren Kräfte ist um so notwendiger, da, wie leider viel zu wenig eingestanden wird, die heutige Naturwissenschaft noch lange nicht alle hier zu lösenden Fragen gelöst hat und hierzu der Anregung und Mithilfe der Praktiker bedarf, auf deren Beobachtungen fußend sie weiter zu arbeiten hat.

Schlußwort.

Die Mängel auf dem Gebiete der modernen Maltechnik liegen klar zutage. Sie sind nicht an einer Stelle zu suchen. Die deutsche Kommission zur Bekämpfung von Mißständen in der Herstellung, im Handel und in der Verarbeitung der Farben- und Malmaterialien[1]) faßt ihre Aufgaben richtig, indem sie diese im Titel als getrennte bezeichnet.

Die allmähliche Schaffung jener in anderen Techniken längst vorhandenen Wechselbeziehung zwischen Produzent und Konsument wird es künftig verhindern, daß auf der einen Seite nicht völlig zweckgemäß hergestellte Waren angeboten und auf der anderen einwandfreies Material unzweckmäßig verwendet wird. So muß es gelingen, rationelle Techniken auf allen Gebieten der Malerei zu schaffen. Dann wird auch das feste Vertrauen der Kundschaft auf die solide Produktion und Händlerschaft wiederkehren und unlautere Elemente werden dann vergeblich den materialkundigen Besteller zu übervorteilen suchen.

Dieses Ziel wird erreicht durch fortgesetzte Forschung und Vervollkommnung der Methoden auf der einen Seite und andererseits durch Erteilung systematischen Unterrichtes an alle Verarbeiter von Malmaterialien. Nach Festlegung dieser Grundlagen der künftigen Maltechnik wird auch der Künstler in der Darstellung der Natur noch höhere und sichere Leistungen vollbringen als bisher.

[1]) Jetzt „Vereinigung deutscher Farben- und Malmittelinteressenten“ genannt.

Namenverzeichnis.

Die halbfett gedruckten Seitenzahlen bezeichnen die maltechnisch wichtigsten Stellen des betr. Verfassers im Buche.

Sachverzeichnis.

Die halbfett gedruckten Zahlen bezeichnen die Stellen, an welchen der betr. Gegenstand hauptsächlich abgehandelt ist.



